ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
ŞTIINŢĂ ŞI TEHNICĂ
3

Acad. Prof. ŞERBAN ŢIŢEICA

ELEMENTE
DE
MECANICĂ STATISTICĂ

EDITURA TEHNICĂ
Bucureşti, 1956

Scanned with OKEN Scanner

ACADEMIA REPUBLICII POPULARE ROMÎNE
ŞTIINŢĂ ŞI TEHNICĂ
3

ACAD. PROF. ŞERBAN ŢIŢEICA

ELEMENTE DE MECANICĂ STATISTICĂ

EDITURA TEHNICĂ
BUCUREŞTI 1956

CAPITOLUL I

SCOPUL ŞI METODELE MECANICII STATISTICE

§ 1. Introducere.

Pentru a studia proprietăţile corpurilor macroscopice, adică ale corpurilor care sînt constituite dintr-un număr foarte mare de atomi, putem folosi două metode deosebite: putem ţine seamă în mod explicit de structura atomică a corpurilor studiate, sau putem face abstracţie de această structură. Deşi concepţiile asupra structurii atomice a materiei sînt foarte vechi, totuşi metoda a doua de cercetare a fost aproape exclusiv folosită pînă către sfîrşitul secolului trecut. Aceasta se datoreşte în bună parte faptului că, pînă la acea epocă, cunoştinţe mai precise asupra proprietăţilor atomilor lipseau aproape cu desăvîrşire, aşa încît încercarea de a explica proprietăţile uşor accesibile experienţei ale corpurilor macroscopice prin proprietăţile încă necunoscute ale atomilor părea nefructuoasă. Pe de altă parte, pentru o mulţime de aplicaţii practice, nu este necesară o cunoaştere atît de amănunţită a structurii corpurilor ca aceea pe care o dă teoria atomică. Spre exemplu, pentru a folosi un anumit corp ca material de construcţie, nu este necesar să cunoaştem în amănunţime comportarea atomilor din care este constituit, ci este suficient să cunoaştem anumite proprietăţi globale ale sale, privitoare la modul cum se comportă atunci cînd este supus unui anumit tip de solicitări externe. Aşadar, deşi cunoştinţele noastre asupra proprietăţilor atomilor s-au îmbogăţit şi s-au precizat în mod simţitor, totuşi metoda de studiu în care se face abstracţie de structura atomică a materiei rămîne încă extrem de utilă şi este curent folosită şi astăzi.

Marele avantaj al acestei metode constă în faptul că ea ne permite să caracterizăm starea unui corp, cel puţin în cazul cînd acest corp este omogen, printr-un număr relativ mic de parametri, adică prin valorile numerice ale unor mărimi convenabil alese şi care sînt, în general, uşor accesibile experienţei. Spre exemplu, pentru a caracteriza un anumit corp din punctul de vedere al proprietăţilor sale elastice, este suficient să cunoaştem tensiunile

la care el este supus și deformările pe care le-a suferit sub acțiunea acestor tensiuni; sau, dacă vrem să-l caracterizăm din punctul de vedere al proprietăților sale magnetice, este suficient să cunoaștem cîmpul magnetic la care este supus, precum și magnetizarea pe care o capătă sub acțiunea acestui cîmp.

Este important să subliniem de pe acum, că nu toți acești parametri de stare sînt independenți între ei; valorile numerice ale unora dintre acești parametri sînt perfect determinate atunci cînd sînt date valorile celorlalți. Dacă variem pe cei din urmă, atunci cei dintîi variază într-un mod bine determinat. Relațiile care există între diferiții parametri de stare pot fi exprimate matematic prin anumite ecuații, care se numesc *ecuațiile de stare* ale corpului considerat. Un exemplu clasic de astfel de ecuație îl constituie relația dintre presiunea, volumul și temperatura unei anumite cantități de fluid; dacă acest fluid poate fi asimilat cu un gaz perfect, atunci ecuația de stare are forma cunoscută

$$pV = \text{const} \cdot T.$$

În cele mai multe ecuații de stare intră anumite constante caracteristice pentru corpul studiat. Spre exemplu, între magnetizarea M a unui corp (neferomagnetic) și cîmpul magnetic H la care el este supus, există o relație de forma

$$M = \chi \cdot H,$$

unde χ este o constantă caracteristică pentru corpul considerat (ea poate depinde, însă, de alte mărimi de stare, spre exemplu de temperatură). Astfel de constante se numesc *constante de material*.

Este clar că, pentru a cunoaște complet din punct de vedere macroscopic un anumit corp, este necesar să se cunoască valorile tuturor constantelor care îl caracterizează, precum și forma tuturor ecuațiilor de stare, între diverșii parametri necesari pentru determinarea stării sale. În acest scop, au fost întocmite tabele de constante, care constituie un auxilar indispensabil al științei și tehnicii. Parcurgînd o astfel de tabelă, putem să ne facem ușor o idee despre enorma varietate a proprietăților corpurilor din natură. Substanțe care, din punctul de vedere al anumitor proprietăți, practic coincid, diferă în mod radical din punctul de vedere al altor proprietăți; exemplul grafitului și al diamantului este tipic: din punctul de vedere al comportării față de agenții chimici, aceste două substanțe practic coincid, iar din punctul de vedere al proprietăților mecanice, electrice, optice, ele diferă radical.

Pentru a pune ordine și a aduce lumină în acest haos de proprietăți, este indispensabilă o metodă de cercetare a corpurilor, care să țină seamă în mod explicit de structura lor atomică. În adevăr, numărul speciilor atomice distincte este extrem de mic față de nesfîrșita varietate a corpurilor din natură. Această varie-

tate este deci consecința numai a unor deosebiri de aranjare, d mișcare și de interacție a atomilor constitutivi ai corpurilor. Ținînd seamă de toate aceste deosebiri, avem, cel puțin în principiu, posibilitatea de a explica proprietățile corpurilor macroscopice pe baza structurii lor atomice, adică vom putea interpreta valorile constantelor de material și forma ecuațiilor de stare.

Dificultatea esențială a acestei metode de studiu este următoarea: pe cînd metoda în care se face abstracție de structura atomică a corpurilor are nevoie numai de un număr relativ mic de parametri pentru a caracteriza starea unui corp, caracterizarea aranjării și mișcării tuturor atomilor din corp cere cunoașterea unui număr enorm de parametri. În adevăr, un sistem macroscopic, considerat din punctul de vedere al structurii sale atomice, este un sistem mecanic cu un număr enorm de grade de libertate. Dacă considerăm fiecare particulă atomică constitutivă a sistemului ca un punct material, atunci, pentru a caracteriza complet din punct de vedere mecanic sistemul, este necesar să cunoaștem la un moment dat pozițiile și vitezele tuturor acestor puncte materiale. Cum numărul lor este extrem de mare, este evident că și numărul acestor date necesare este extrem de mare. În sfîrșit, presupunînd că aceste date ne-ar fi cunoscute printr-un procedeu oarecare, ar trebui să deducem mișcarea tuturor acestor puncte. Aplicarea legilor mecanicii ne conduce la problema integrării unui sistem de ecuații diferențiale cu un număr enorm de funcții necunoscute.

În realitate însă, problema nu se pune într-un mod chiar atît de complicat. Tocmai faptul că, privită la scară macroscopică, starea unui sistem este definită printr-un număr mic de parametri, iar privită la scară atomică, starea este definită printr-un număr enorm de parametri, introduce anumite simplificări esențiale. În adevăr, este clar că între parametrii macroscopici și cei microscopici trebuie să existe anumite relații și că cunoașterea stării microscopice implică cunoașterea stării macroscopice. Reciproca nu este însă adevărată. Dacă dăm starea macroscopică, prin urmare dacă fixăm valorile parametrilor care caracterizează această stare, valorile parametrilor microscopici, adică pozițiile și vitezele particulelor atomice constitutive, sînt în largă măsură nedeterminate. Există o varietate largă de stări microscopice compatibile cu o stare macroscopică dată.

§ 2. Noțiunea de colectiv statistic

Din considerațiile făcute la sfîrșitul paragrafului precedent, se pot trage următoarele concluzii: să presupunem că, cu un anumit sistem macroscopic, facem o experiență care constă în

aducerea sistemului într-o anumită stare macroscopică bine determinată. Dacă ne întrebăm care este starea microscopică în care se găsește sistemul, rezultă clar din cele de mai sus că nu putem da un răspuns bine determinat; starea microscopică poate fi una dintre nenumăratele stări microscopice compatibile cu starea macroscopică dată. Mai mult decît atît, dacă repetăm experiența în exact aceleași condiții, prin urmare aducem mereu sistemul în una și aceeași stare macroscopică, nu avem nici o garanție că la fiecare repetiție starea microscopică va fi mereu una și aceeași. Se poate foarte bine ca stările microscopice să difere de la experiență la experiență. Dacă dorim, deci, să privim la scară atomică procesele pe care le suferă sistemul considerat, nu avem dreptul să ne mărginim la studiul evoluției lui pornind de la o anumită stare bine determinată, ci trebuie să luăm în considerare totalitatea stărilor microscopice posibile, deși, într-o experiență dată, este realizată de fapt numai una singură dintre ele.

Se spune că totalitatea stărilor microscopice compatibile cu anumite condiții macroscopice date formează un *colectiv de stări*, și anume, mai precis, un *colectiv virtual*, deoarece există posibilitatea ca oricare din aceste stări să fie efectiv realizată în condițiile de experiență date.

Obiectul mecanicii statistice este de a studia colectivele virtuale, alcătuite din stările sistemelor mecanice, și evoluția în timp a acestor colective. Un colectiv este complet definit dacă se dă structura mecanică a sistemului, adică natura particulelor din care sistemul e constituit și forțele care se exercită asupra acestor particule, precum și condițiile exterioare impuse sistemului. Observăm că nu este indispensabil ca sistemele considerate să aibă un număr foarte mare de grade de libertate, deși această clasă de sisteme prezintă interesul cel mai mare pentru aplicații și anumite legi nu sînt valabile decît pentru ele; metodele generale ale mecanicii statistice sînt, însă, aplicabile și sistemelor cu un număr mic de grade de libertate.

§ 3. Noțiunile statistice fundamentale

Situația analizată mai sus este cu totul analogă cu cea care se întîlnește în analiza jocurilor de noroc. Și în acest caz, regula jocului, care este analogul condițiilor macroscopice în care se face o anumită experiență, nu determină în mod univoc rezultatul jocului, ci sînt posibile, în principiu, mai multe rezultate. Se spune că rezultatul jocului este un *fenomen aleatoriu*. Studiul acestor fenomene aleatorii formează obiectul *calculului probabilităților*. Mecanica statistică folosește noțiunile fundamentale și rezultatele acestei discipline; de aceea, este indispensabil să reca-

pitulăm acele noțiuni de care vom avea nevoie pentru expunerea metodelor mecanicii statistice.

Ca exemplu ilustrativ, vom alege extragerea bilelor dintr-o urnă care conține bile de culori diferite. Condițiile experienței sînt complet fixate, dacă se specifică compoziția conținutului urnei și prescripția de extragere. Vom admite că urna conține bile de N culori diferite, și anume n_1 bile de culoarea 1, n_2 bile de culoarea 2, etc. Aceste bile diferă numai prin culoare, deci dacă se cere să se extragă o singură bilă fără a privi conținutul urnei, sînt posibile N rezultate distincte: bila extrasă poate avea una din cele N culori diferite. În limbajul calculului probabilităților, fiecare rezultat se numește un *eveniment*, iar totalitatea acestor rezultate posibile constituie un colectiv.

Să presupunem acum că repetăm extracția, în exact aceleași condiții, de un număr ν de ori; presupunem deci că, după fiecare extracție, se notează rezultatul, apoi bila extrasă este din nou introdusă în urnă, pentru a nu schimba compoziția urnei, iar urna este agitată pentru ca bila introdusă să nu capete o poziție privilegiată. Să presupunem că, în șirul de ν extracții, au fost extrase de ν_1 ori bile de culoarea 1, de ν_2 ori de culoarea 2 etc. Operația înregistrării acestor numere se numește efectuarea unei *statistici* a rezultatelor. Numărul ν_i se numește *frecvența absolută*, a apariției rezultatului cu numărul i în șirul de ν experiențe, iar raportul $\frac{\nu_i}{\nu}$ se numește *frecvența relativă* de apariție a aceluiași eveniment. Este evident că

$$\nu_1 + \nu_2 + \ldots + \nu_N = \nu, \tag{1}$$

$$\frac{\nu_1}{\nu} + \frac{\nu_2}{\nu} + \ldots + \frac{\nu_N}{\nu} = 1 \tag{2}$$

și că, în general,

$$0 \leqslant \frac{\nu_i}{\nu} \leqslant 1. \tag{3}$$

Să presupunem acum că repetăm de mai multe ori astfel de șiruri de experiențe repetate și că facem de fiecare dată statistica rezultatelor. Fie ν' numărul experiențelor din primul șir și $\nu'_1, \nu'_2, \ldots, \nu'_N$ statistica respectivă; ν'' numărul de experiențe din al doilea șir și $\nu''_1, \nu''_2, \ldots, \nu''_N$ statistica respectivă etc. Se constată atunci că, dacă numerele $\nu', \nu'', \ldots$ sînt suficient de mari, frecvențele relative de apariție a unui anumit eveniment în diferitele șiruri nu diferă mult între ele:

$$\frac{\nu'_1}{\nu'} \approx \frac{\nu''_1}{\nu''} \approx \ldots; \quad \frac{\nu'_2}{\nu'} \approx \frac{\nu''_2}{\nu''} = \ldots; \ldots \tag{4}$$

Scanned with OKEN Scanner

pitulăm acele noțiuni de care vom avea nevoie pentru expunerea metodelor mecanicii statistice.

Ca exemplu ilustrativ, vom alege extragerea bilelor dintr-o urnă care conține bile de culori diferite. Condițiile experienței sînt complet fixate, dacă se specifică compoziția conținutului urnei și prescripția de extragere. Vom admite că urna conține bile de N culori diferite, și anume n_1 bile de culoarea 1, n_2 bile de culoarea 2, etc. Aceste bile diferă numai prin culoare, deci dacă se cere să se extragă o singură bilă fără a privi conținutul urnei, sînt posibile N rezultate distincte: bila extrasă poate avea una din cele N culori diferite. În limbajul calculului probabilităților, fiecare rezultat se numește un *eveniment*, iar totalitatea acestor rezultate posibile constituie un colectiv.

Să presupunem acum că repetăm extracția, în exact aceleași condiții, de un număr ν de ori; presupunem deci că, după fiecare extracție, se notează rezultatul, apoi bila extrasă este din nou introdusă în urnă, pentru a nu schimba compoziția urnei, iar urna este agitată pentru ca bila introdusă să nu capete o poziție privilegiată. Să presupunem că, în șirul de ν extracții, au fost extrase de ν_1 ori bile de culoarea 1, de ν_2 ori de culoarea 2 etc. Operația înregistrării acestor numere se numește efectuarea unei *statistici* a rezultatelor. Numărul ν_i se numește *frecvența absolută*, a apariției rezultatului cu numărul i în șirul de ν experiențe, iar raportul $\frac{\nu_i}{\nu}$ se numește *frecvența relativă* de apariție a aceluiași eveniment. Este evident că

$$\nu_1 + \nu_2 + \ldots + \nu_N = \nu, \tag{1}$$

$$\frac{\nu_1}{\nu} + \frac{\nu_2}{\nu} + \ldots + \frac{\nu_N}{\nu} = 1 \tag{2}$$

și că, în general,

$$0 \leqslant \frac{\nu_i}{\nu} \leqslant 1. \tag{3}$$

Să presupunem acum că repetăm de mai multe ori astfel de șiruri de experiențe repetate și că facem de fiecare dată statistica rezultatelor. Fie ν' numărul experiențelor din primul șir și $\nu'_1, \nu'_2, \ldots, \nu'_N$ statistica respectivă; ν'' numărul de experiențe din al doilea șir și $\nu''_1, \nu''_2, \ldots, \nu''_N$ statistica respectivă etc. Se constată atunci că, dacă numerele $\nu', \nu'', \ldots$ sînt suficient de mari, frecvențele relative de apariție a unui anumit eveniment în diferitele șiruri nu diferă mult între ele:

$$\frac{\nu'_1}{\nu'} \approx \frac{\nu''_1}{\nu''} \approx \ldots; \quad \frac{\nu'_2}{\nu'} \approx \frac{\nu''_2}{\nu''} = \ldots; \ldots \tag{4}$$

Această constatare, fundamentală pentru posibilitatea aplicării calculului probabilităţilor la fenomenele naturii, se numeşte *stabilitatea frecvenţelor relative*, Numai colectivelor pentru care această stabilitate este realizată li se pot aplica metodele calculului probabilităţilor. În adevăr, primul postulat al acestui calcul este următorul: există un sistem de numere P_1, P_2... P_N, perfect determinate de structura sistemului considerat şi de condiţiile de experienţă, astfel încît, dacă se repetă experienţa de un număr mare ν de ori, frecvenţa relativă $\frac{\nu_i}{\nu}$ de apariţie a evenimentului cu numărul i nu diferă mult de P_i:

$$\frac{\nu_i}{\nu} \approx P_i. \tag{5}$$

Este clar că, pentru a nu contrazice proprietăţile exprimate prin relaţiile (2) şi (3) ale frecvenţelor relative, trebuie să postulăm că

$$0 \leqslant P_i \leqslant 1, \tag{6}$$

$$P_1 + P_2 + \ldots + P_N = 1. \tag{7}$$

Numărul P_i se numeşte *probabilitatea de apariţie* a evenimentului cu numărul i din colectivul dat. Un caz particular prezintă un deosebit interes pentru aplicaţiile calculului probabilităţilor la mecanica statistică: să presupunem că una dintre probabilităţi, să zicem P_k, este foarte apropiată de valoarea unu; conform postulatelor exprimate prin formulele (6) şi (7), rezultă că, atunci, toate celelalte probabilităţi P_i ($i \neq k$) au valori foarte apropiate de zero. Prin urmare, dacă repetăm experienţa de un număr mare de ori, frecvenţa ν_k de apariţie a evenimentului cu numărul k satisface relaţia

$$\frac{\nu_k}{\nu} \approx P_k \approx 1 \quad \text{sau} \quad \nu_k \approx \nu,$$

iar frecvenţele celorlalte evenimente vor fi foarte apropiate de zero; cu alte cuvinte, la repetarea experienţei, în marea majoritate a cazurilor, apare evenimentul k şi numai în mod cu totul sporadic apare unul dintre celelalte evenimente. În limbaj curent, se spune atunci că evenimentul k este foarte probabil, pe cînd apariţia celorlalte evenimente este extrem de puţin probabilă.

În afară de noţiunile de eveniment aleatoriu şi de probabilitate a unui astfel de eveniment, o noţiune fundamentală a calculului probabilităţilor este aceea de *variabilă aleatorie*; o astfel de variabilă este o mărime a cărei valoare numerică depinde de evenimentul aleatoriu care apare ca rezultat al unei anumite experienţe. Un exemplu simplu de variabilă aleatorie este cîştigul (luat în valoare algebrică, prin urmare, socotind pierderile ca

fiind cîştiguri negative) pe care îl realizează un jucător la o partidă a unui joc de noroc. În general, dacă există N evenimente ca rezultate posibile ale experienţei, atunci variabila aleatorie x poate lua una dintre cele N valori

$$x_1\ x_2\ \ldots,\ x_N \tag{8}$$

Dacă acum repetăm experienţa de un număr ν de ori şi obţinem statistica $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_N$, aceasta înseamnă că mărimea x va lua de ν_1 ori valoarea x_1, de ν_2 ori valoarea x_2 etc. Valoarea medie luată de mărimea x în şirul de ν experienţe este atunci

$$\frac{\nu_1 x_1 + \nu_2 x_2 + \ldots + \nu_N x_N}{\nu} = \frac{\nu_1}{\nu} x_1 + \frac{\nu_2}{\nu} x_2 + \ldots + \frac{\nu_N}{\nu} x_N. \tag{9}$$

Conform postulatului stabilităţii frecvenţelor relative, dacă numărul ν este suficient de mare, frecvenţele relative $\frac{\nu_i}{\nu}$ nu diferă mult de probabilităţile P_i ale evenimentelor corespunzătoare, deci valoarea mijlocie (9) pe şirul de ν experienţe nu diferă mult de numărul

$$\bar{x} = P_1 x_1 + P_2 x_2 + \ldots + P_N x_N. \tag{10}$$

Acest număr, ca şi probabilităţile P_i, nu depinde de şirul de experienţe făcut, ci este perfect determinat de structura sistemului cu care se experimentează şi de condiţiile de experienţă. El se numeşte *valoarea medie statistică* a mărimii aleatorii x în condiţiile de experienţă date.

Deoarece expresia (10) este liniară şi omogenă faţă de valorile $x_1, \ldots, x_N$, se poate trage imediat concluzia că valoarea medie a sumei a două sau mai multe variabile aleatorii este egală cu suma valorilor medii:

$$\overline{(x + y + \ldots)} = \bar{x} + \bar{y} + \ldots \tag{11}$$

şi că valoarea medie a produsului Cx, unde C este o mărime constantă, este

$$\overline{Cx} = C \cdot \bar{x}. \tag{12}$$

În schimb, dacă ambii factori ai unui produs sînt variabili, atunci valoarea medie a produsului nu este egală cu produsul valorilor medii ale factorilor decît în anumite cazuri cu totul particulare.

Observăm că nu este necesar ca valorile (8) ale unei variabile aleatorii x să fie toate diferite între ele. Un caz particular este acela în care toate valorile sînt egale între ele, adică variabila aleatorie se reduce la o constantă. Din relaţia (7), rezultă atunci că valoarea medie a constantei este egală cu constanta însăşi:

$$\bar{C} = C. \tag{13}$$

Un caz ceva mai general ne va conduce la noțiunea importantă de *eveniment complex*. Să presupunem, spre exemplu, că valorile x_1, x_2 și x_3 ale variabilei aleatorii x sînt egale între ele, dar diferă de toate celelalte valori posibile, și să notăm cu x' valoarea lor comună:

$$x_1 = x_2 = x_3 = x'.$$

Expresia (10) a valorii medii poate fi scrisă atunci

$$\bar{x} = (P_1 + P_2 + P_3)x' + P_4x_4 + \ldots + P_Nx_N$$

sau, punînd

$$P_1 + P_2 + P_3 = P'. \tag{14}$$

$$\bar{x} = P'x' + P_4x_4 + \ldots + P_Nx_N. \tag{15}$$

Acest rezultat poate fi interpretat în modul următor:

Să ne punem întrebarea, care este probabilitatea pentru ca mărimea x să ia valoarea x'. Aceasta se întîmplă dacă apare sau evenimentul nr. 1, sau evenimentul nr. 2, sau evenimentul nr. 3. Evenimentul complex „apariția valorii x' pentru variabila x" se formează din evenimentele mai simple cu numerele 1, 2 și 3, prin compunerea cu ajutorul conjuncției „sau". Formula (15) ne arată că probabilitatea acestui eveniment complex este P' și este dată de formula (14), care exprimă *legea de adunare* a probabilităților evenimentelor complexe, care se compun în modul indicat din evenimente mai simple.

Diferențele dintre valorile unei variabile aleatorii x și valoarea ei medie $\bar{x}$ constituie și ele valorile unei anumite variabile aleatorii, care se numește *abaterea* mărimii x de la valoarea ei medie și pe care o vom nota cu Δx:

$$\Delta x_1 = x_1 - \bar{x},\ \Delta x_2 = x_2 - \bar{x},\ \ldots,\ \Delta x_N = x_N - \bar{x}. \tag{16}$$

Se verifică imediat că valoarea medie a abaterii este nulă:

$$\overline{\Delta x} = \overline{(x - \bar{x})} = \bar{x} - \bar{x} = 0.$$

De o extremă importanță este valoarea medie a pătratului abaterii, cantitate care se numește *abaterea pătratică medie*:

$$\overline{(\Delta x)^2} = \sum_1^N P_i (\Delta x_i)^2 = \sum_1^N P_i (x_i - \bar{x})^2 = \sum_1^N P_i (x_i^2 - 2\bar{x}\, x_i + \bar{x}^2) =$$

$$= \sum P_i x_i^2 - 2\bar{x} \sum P_i x_i + \bar{x}^2 \sum P_i = \overline{x^2} - 2\bar{x} \cdot \bar{x} + \bar{x}^2 =$$

$$= \overline{x^2} - \bar{x}^2. \tag{17}$$

Prima expresie a acestei mărimi ne arată că ea este o sumă de termeni care nu pot lua niciodată valori negative, deci mări-

Scanned with OKEN Scanner

mea ea însăși nu este niciodată negativă. De asemenea, ea nu poate fi nulă decît dacă toți termenii sumei sînt nuli. Deoarece fiecare termen, este produsul dintre o probabilitate P_i și pătratul abaterii Δx_i, trebuie ca cel puțin unul dintre factori să fie nul. Cu alte cuvinte, evenimentele pentru care $\Delta x_i \neq 0$ au o probabilitate nulă. Aceasta înseamnă că x_i are totdeauna cu certitudine valoarea $\bar{x}$, adică variabila aleatorie se reduce la o constantă. Prin urmare, numai pentru constante este satisfăcută relația

$$\overline{x^2} = \bar{x}^2.$$

Foarte important este cazul în care abaterea pătratică medie nu e nulă, dar este foarte mică. Repetînd raționamentul de mai sus, ajungem la concluzia că fiecare termen al sumei trebuie să fie foarte mic și, deci, că cel puțin unul din factorii produselor $P_i (\Delta x_i)^2$ trebuie să fie foarte mic. Cu alte cuvinte, evenimentele pentru care Δx_i este sensibil diferit de zero trebuie să aibă o probabilitate extrem de mică și singurele evenimente care au o probabilitate apreciabilă sînt acelea pentru care Δx_i este foarte mic, adică x_i este foarte apropiat de valoarea sa medie $\bar{x}$.

§ 4. Distribuții continue

În paragraful precedent, am discutat numai cazul cel mai simplu care se poate prezenta în problemele statistice, acela în care numărul de evenimente poate fi caracterizat printr-un indice i care ia valori de la 1 la N. Pentru aplicații, prezintă interes și cazurile în care numărul de evenimente posibile este infinit de mare.

Considerăm întîi cazurile în care evenimentele formează un șir discontinuu, astfel încît fiecare poate fi caracterizat printr-un indice care ia valori de la 1 la ∞. Singura deosebire față de cazul tratat în paragraful precedent constă în aceea că toate sumele se transformă în serii și că trebuie presupus că aceste serii sînt convergente.

Ceva mai complicat se prezintă problema în cazurile în care fiecare eveniment din multiplicitatea infinită de evenimente trebuie caracterizat prin valorile unuia sau mai multor parametri care pot varia continuu. Pentru a fixa ideile, să considerăm exemplul următor: experiența constă din tragerea la țintă cu o armă de foc. Sistemul studiat constă, deci dintr-un anumit trăgător, o anumită armă și un anumit tip de muniție, iar condițiile de experiență sînt date spre exemplu de distanța de la trăgător la țintă, poziția trăgătorului etc. Evenimentele observate constau din lovirea unuia sau altuia dintre punctele țintei, pe care le vom

caracteriza prin coordonatele lor carteziene x și y față de un anumit sistem de axe. Presupunem că ținta are forma unui pătrat cu latura l și vom neglija toate evenimentele în care proiectilul trece pe lîngă țintă fără a o nimeri.

Pentru a reduce într-o primă aproximație, problema considerată la cazul tratat în paragraful precedent, vom subîmpărți pătratul cu latura l, care constituie ținta, într-un număr de domenii mai mici, să zicem în o sută de pătrățele cu latura $l/10$. Putem considera acum că există numai o sută de evenimente distincte, fiecare dintre ele constînd din lovirea unuia dintre cele o sută de pătrățele în care am subdivizat ținta. Noțiunile discutate în paragraful precedent devin aplicabile, și putem vorbi de probabilitatea P_i ca pătrățelul cu numărul i să fie lovit.

Operația de subdivizare poate fi continuată, împărțind fiecare pătrățel în o sută de pătrățele mai mici cu latura $l/100$; numărul total de pătrățele este 10^4, și putem considera lovirea unuia dintre aceste pătrățele ca un anumit eveniment și, deci, putem vorbi de probabilitatea lui. Dacă ne idealizăm problema și admitem că locul lovit de proiectil este un punct în sensul geometric al cuvîntului, operația poate fi continuată la infinit. Dacă considerăm un anumit punct de coordonate x și y al țintei, el aparține unui șir infinit de pătrățele cu laturi care scad din ce în ce și tind către zero. Vom admite că raportul dintre probabilitatea de lovire a unuia dintre pătrățelele care conțin punctul x, y și aria acestui pătrățel tinde către o limită bine definită cînd latura pătrățelului tinde către zero. Limita aceasta, pe care o vom nota prin $\mathfrak{Q}(x,y)$, deoarece, evident, poate depinde de alegerea punctului x,y, se numește *densitatea de probabilitate* în punctul x,y. Semnificația ei este, evident următoarea: probabilitatea ca să fie lovit un anumit element de suprafață infinit de mic $dxdy$, care conține punctul x,y, este $\mathfrak{Q}\,(x,y,)\,dxdy$.

Legea (14) de adunare a probabilităților ne permite să determinăm propabilitatea de lovire a unui domeniu D oarecare al țintei. Este suficient să descompunem acest domeniu în elemente infinit mici $dxdy$, să calculăm probabilitatea $\mathfrak{Q}\,(x,y)\,dxdy$ pentru fiecare element și să facem suma contribuțiilor tuturor elementelor, adică să calculăm integrala

$$\iint_D \mathfrak{Q}\,(x,y,)\,dxdy, \tag{18}$$

întinsă la domeniul D.

În problema considerată, mărimile aleatorii sînt mărimi ale căror valori depind de evenimentul realizat într-o anumită experiență, deci sînt funcții $f\,(x,y)$ de coordonatele x,y care caracteri-

zează aceste evenimente. Valoarea medie a unei astfel de mărimi poate fi calculată, subdivizînd întreaga țintă în elemente de suprafață $dxdy$, suficient de mici ca pe întinderea unui astfel de element $f(x, y)$ să fie practic constant, înmulțind valoarea aceasta $f(x,y)$ cu probabilitatea ca să fie lovit elementul de suprafață $dxdy$, adică cu $\mathfrak{Q}(x,y)\,dxdy$, și însumînd pentru toate elementele de suprafață. Valoarea medie este dată, deci, de integrala

$$\overline{f} = \iint f(x,y)\,\mathfrak{Q}(x,y)\,dxdy, \qquad (19)$$

întinsă la toată ținta.

Constatăm, deci, că trecerea de la cazul unui număr finit de evenimente, studiat în paragraful precedent, la cazul unei infinități continue de evenimente se face înlocuind peste tot sumele prin integrale. Integralele sînt simple sau multiple, după numărul de parametri variind continuu necesari pentru caracterizarea completă a fiecărui eveniment.

Observăm că relația (7), care nu exprimă în fond altceva decît faptul că valoarea medie a unei mărimi care nu ia decît valoarea unu este egală cu unu, se scrie acum

$$\iint \mathfrak{Q}(x,y)\,dxdy = 1 \qquad (20)$$

și se numește *condiția de normare* a probabilităților.

Din relația (6), nu rămîne valabilă decît limitarea inferioară

$$\mathfrak{Q}(x,y) \geqslant 0, \qquad (21)$$

dar densitatea de probabilitate nu poate fi limitată superior.

În multe aplicații practice, prezintă interes problema următoare: care este probabilitatea pentru ca o anumită mărime aleatorie $f(x,y)$ să aibă valori cuprinse între numerele u și $u + du$? Pentru a rezolva această problemă, reprezentăm în planul variabilelor x și y curba de-a lungul căreia $f(x, y)$ ia valoarea constantă u și curba de-a lungul căreia aceeași funcție ia valoarea constantă $u + du$. Aceste două curbe sînt două curbe infinit vecine din familia de curbe.

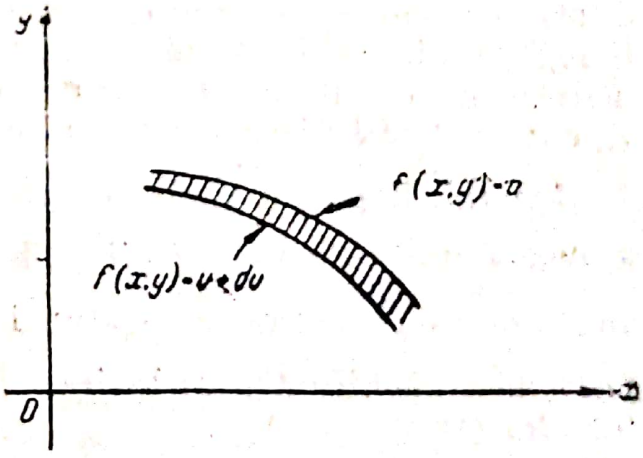

Fig. 1

$$f(x,y) = \text{const.}$$

În punctele cuprinse în fîşia de plan dintre cele două curbe, funcţia f ia valori cuprinse între u şi $u + du$, iar în celelalte puncte, valori situate în afara acestui interval elementar. Probabilitatea căutată este, deci, egală cu probabilitatea ca evenimentul realizat să fie reprezentat printr-un punct situat în interiorul domeniului dintre cele două curbe. Conform relaţiei generale (18), această probabilitate este dată de integrala

$$\iint \mathfrak{L}(x,y)\ dxdy,$$

întinsă la domeniul dintre cele două curbe. Această integrală depinde, evident, de valorile u şi $u + du$ alese, iar dacă du este presupus infinit mic, ea e de forma

$$\varphi(u)\, du \tag{22}$$

Funcţia $\varphi(u)$ se numeşte *densitatea de probabilitate a valorilor mărimii f sau funcţia de distribuţie* a acestor valori. Această mărime determină complet statistica valorilor mărimii f. În special, valoarea medie a acestei mărimi poate fi calculată prin integrala simplă

$$\overline{f} = \int u\, \varphi(u)\, du, \tag{23}$$

întinsă la tot domeniul de variaţie al mărimii u.

Înainte de a încheia acest capitol, e bine să precizăm din nou semnificaţia statistică a noţiunilor introduse. Pentru simplicitate, vom alege din nou exemplul tragerii la ţintă în condiţii bine determinate. Să presupunem că repetăm tragerea de un număr mare ν de ori, păstrînd mereu aceleaşi condiţii. Să notăm cu ν_D numărul de lovituri căzute în interiorul unui anumit domeniu D al ţintei. Raportul $\frac{\nu_D}{\nu}$ se numeşte frecvenţa relativă de lovire a domeniului. Conform legii stabilităţii frecvenţelor relative, dacă ν este suficient de mare, atunci fracţia $\frac{\nu_D}{\nu}$ nu va diferi prea mult de probabilitatea de lovire a acestui domeniu, dată de integrala (18).

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL II

LEGILE DE DISTRIBUȚIE ALE SISTEMELOR MECANICE

§ 1. Spațiul fazelor

În capitolul precedent, am ajuns la concluzia că, pentru a studia din punctul de vedere al structurii atomice un sistem mecanic macroscopic, este necesar să lucrăm cu colective de stări posibile.

Metodele de investigație a colectivelor sînt cele date de calculul probabilităților. Am expus aceste metode în cazul cel mai simplu, în care există numai un număr finit de rezultate distincte posibile, pentru un tip de experiență dat, apoi în cazul în care evenimentele posibile formează o infinitate continuă, evenimentele distincte fiind caracterizate prin valorile a doi parametri care pot varia continuu într-un anumit domeniu.

Trecem acum la cazul interesant pentru mecanica statistică, acela al sistemelor mecanice. Vom admite că sistemul pe care îl considerăm este compus dintr-un număr oarecare de puncte materiale cu mase cunoscute. În principiu, fiecare punct material reprezintă una dintre particulele elementare constitutive ale sistemului. În practică, pentru a simplifica tratarea, anumite conglomerate de particule elementare, care în tot timpul proceselor studiate păstrează o structură invariabilă, pot fi considerate ca formînd un singur punct material. Spre exemplu, dacă nucleele atomilor sistemului nu suferă modificări în cursul proceselor pe care le studiem, le putem considera pe fiecare ca și cum ar fi un singur punct material, deși de fapt nucleul este un agregat de protoni și neutroni, avînd o structură complexă. De asemenea, dacă păturile electronice ale atomilor păstrează mereu aceeași configurație în cursul proceselor studiate, putem trata fiecare atom ca și cum ar fi un punct material.

Vom presupune, de asemenea, că sînt cunoscute toate forțele care se exercită asupra fiecărui punct al sistemului, atît cele exercitate de către celelalte puncte ale sistemului *(forțe interioare)*,

cît și cele exercitate de lumea înconjurătoare (*forțe exterioare*). Vom admite că aceste forțe sînt conservative și deci că energia mecanică a sistemului se conservă. Această presupunere este una dintre trăsăturile caracteristice ale descrierii comportării sistemelor macroscopice pe baza structurii lor atomice. În adevăr, forțele neconservative, de tipul forțelor de frecare, care disipează energia mecanică, au drept efect transformarea acestei energii în căldură. În concepția atomică însă, energia termică nu este altceva decît tot energie mecanică, anume energia unor mișcări de *agitație termică*, mișcări care nu sînt perceptibile la scară macroscopică. Vom admite, deci, că întreaga energie a sistemului este de natură pur mecanică, cinetică și potențială, înglobînd, bine înțeles, în energia potențială și cea a forțelor electrice și magnetice care se exercită între particulele electrizate ale sistemului.

În sfîrșit, vom presupune, în acest capitol, că legile după care se face mișcarea punctelor materiale ale sistemului sînt legile mecanicii clasice. Se știe că această ipoteză nu este corectă: legile după care se face mișcarea microparticulelor sînt legile mecanicii cuantice. Totuși, în anumite condiții, legile mecanicii clasice reprezintă o aproximație destul de bună a legilor cuantice, așa încît mecanica statistică bazată pe mecanica clasică, pe care o vom numi *mecanica statistică clasică*, reprezintă și ea o aproximație destul de bună a *mecanicii statistice cuantice*. Mai tîrziu, vom discuta și legile mecanicii statistice cuantice și vom arăta ce îmbunătățiri aduc ele față de rezultatele mecanicii statistice clasice.

Pentru nevoile mecanicii statistice, este avantajos să se folosească forma dată de Hamilton ecuațiilor de mișcare pentru un sistem oarecare, formă numită și *canonică*. Să presupunem că sistemul are n grade de libertate. Pentru a scrie ecuațiile de mișcare sub formă canonică, trebuie introduse n *coordonate generalizate* $q_1, q_2, \ldots, q_n$, care specifică configurațiile sistemului, precum și cele n *impulsuri generalizate* $p_1, p_2, \ldots, p_n$, conjugate cu coordonatele q. Trebuie apoi să se exprime energia totală a sistemului în funcție de coordonatele q și de impulsurile p. Această funcție pe care o vom nota prin $H(p_1, \ldots p_n, q_1, \ldots q_n)$ se numește *funcția hamiltoniană* a sistemului și caracterizează atît structura lui mecanică internă, cît și interacțiunile lui cu lumea înconjurătoare. Dacă condițiile exterioare în care este pus sistemul nu variază cu timpul, așa cum vom presupune de acum înainte, funcția H nu depinde explicit de timp. Ecuațiile canonice de mișcare au forma următoare:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} =, \quad \dot{p}_i = = -\frac{\partial H}{\partial q_i}; \; (i = 1,2,\ldots,n), \tag{1}$$

unde punctul deasupra simbolului unei mărimi reprezintă derivata în raport cu timpul. Aceste ecuații diferențiale ne permit să găsim valorile la un moment dat t ale tuturor coordonatelor q și ale tuturor impulsurilor p, dacă se cunosc valorile acestor mărimi la un moment inițial t_0. Starea microscopică a sistemului la un moment dat, adică starea lui privită din punctul de vedere al structurii atomice, este, deci, perfect determinată prin cunoașterea valorilor tuturor coordonatelor și tuturor impulsurilor, la acel moment. Ecuațiile canonice (1) ne permit să determinăm această stare la orice moment, dacă ea este cunoscută la un anumit moment. Este clar că, dacă sistemul considerat este un sistem macroscopic, atunci numărul de puncte materiale din care el este constituit este foarte mare, deci numărul n al gradelor de libertate este foarte mare. Prin urmare, așa cum am afirmat în capitolul precedent, este necesar să cunoaștem valorile numărului foarte mare $2n$ de parametri pentru a specifica complet starea microscopică a sistemului.

Considerațiile mecanicii statistice capătă un aspect mai intuitiv, dacă se folosește următorul limbaj geometric, introdus de J. W. Gibbs: vom spune că cele $2n$ cantități $q_1, q_2, \ldots q_n$, $p_1, p_2, \ldots, p_n$ sînt coordonatele unui punct într-un spațiu cu $2n$ dimensiuni. Deoarece un sistem bine definit de valori date acestor cantități determină o stare microscopică a sistemului, aceste stări sînt reprezentate prin punctele spațiului considerat. În limbajul lui Gibbs, o stare microscopică a sistemului se mai numește și o *fază* a sistemului, de aceea spațiul cu $2n$ dimensiuni se numește *spațiul fazelor*. Evoluția în timp a sistemului, reprezentată analitic prin dependența față de timp a variabilelor q și p, are drept imagine geometrică o anumită curbă în spațiul fazelor, denumită *traiectoria* punctului reprezentativ. Deoarece evoluția în timp este perfect determinată prin cunoașterea stării la un anumit moment, o traiectorie este perfect determinată prin unul din punctele ei; cu alte cuvinte, prin fiecare punct al spațiului fazelor trece o singură traiectorie.

Unul dintre avantajele formei canonice (1) pentru ecuațiile de mișcare este acela de a permite o formulare și o verificare foarte simplă a legii conservării energiei. În adevăr, funcția $H(p,q)$ nu este altceva decît energia sistemului. Pentru a arăta că energia nu variază în cursul mișcării, deși variabilele p și q se schimbă, este suficient să calculăm derivata în raport cu timpul a funcției H:

$$\dot{H} = \frac{dH}{dt} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial H}{\partial q_i} \dot{q}_i + \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial H}{\partial p_i} \dot{p}_i. \qquad (2)$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă, în loc de $\dot{q}_i$ și $\dot{p}_i$, substituim valorile lor date de ecuațiile canonice (1), obținem.

$$\dot{H} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i} - \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i}.$$

Se constată că fiecare termen din prima sumă este compensat de termenul de același rang din a doua sumă, deci $\dot{H} = 0$, sau $H = \text{const}$. Legea conservării energiei admite și ea o interpretare geometrică simplă. Să considerăm, în acest scop, locul punctelor din spațiul fazelor care corespund unei aceleiași valori numerice W pentru energia sistemului. Acest loc este reprezentat analitic prin ecuația

$$H(p_1,\ldots,p_n,q_1,\ldots,q_n) = W, \qquad (3)$$

care exprimă o relație între cele $2n$ variabile p și q. Una dintre aceste variabile poate fi exprimată în funcție de celelalte $2n-1$. În analogie cu situația cunoscută din geometria analitică a spațiului cu trei dimensiuni, vom spune că ecuația (3) reprezintă o suprafață cu $2n-1$ dimensiuni, situată în spațiul fazelor cu $2n$, dimensiuni. Forma și poziția acestei suprafețe depind de valoarea numerică W, aleasă pentru energia sistemului. Fiecărei valori W îi corespunde o anumită suprafață de energie constantă și, lăsînd să varieze pe W, obținem o familie de astfel de suprafețe. Este evident că, prin fiecare punct al spațiului fazelor, trece cîte o astfel de suprafață de energie constantă. Deoarece, în cursul mișcării, valoarea energiei sistemului nu se schimbă, rezultă că punctul reprezentativ al stărilor acestuia se va găsi mereu pe una și aceeași suprafață de energie constantă. Legea conservării energiei are, deci, următoarea interpretare geometrică: fiecare traiectorie din spațiul fazelor, reprezentînd o anumită mișcare posibilă a sistemului, este integral conținută într-o anumită suprafață de energie constantă.

În cele ce urmează, nu vom studia decît sisteme astfel constituite, încît particulele lor nu se pot îndepărta la infinit unele de celelalte. Dacă această restricție nu ar fi satisfăcută, atunci sistemul considerat nu ar putea atinge niciodată în decursul timpului o stare de echilibru termodinamic; pe de altă parte însă, mecanica statistică își propune în special tocmai scopul studierii acestor stări de echilibru. Presupunînd deci satisfăcută restricția, rezultă că toate punctele din spațiul fazelor, care corespund unei anumite valori a energiei, sînt situate la distanță finită, așa încît suprafețele de energie constantă nu au pînze care se îndepărtează la infinit. Fiecare din ele este o suprafață închisă, deoarece constituie frontiera regiunii din spațiul fazelor în care

se găsesc toate punctele care corespund unor valori a energiei mai mici sau cel mult egale cu valoarea dată. Volumul acestei regiuni este o mărime care prezintă o mare importanță în mecanica statistică. El poate fi exprimat prin integrala $2n$-uplă

$$\int \dots \int dp_1\, dp_2 \dots dp_n\, dq_1 dq_2 \dots dq_n, \tag{4}$$

întinsă la domeniul tuturor punctelor din spațiul fazelor care satisfac inegalității

$$H(p,q) \leqslant W. \tag{5}$$

Vom nota acest volum, care este, evident, o funcție de valoarea W aleasă, prin simbolul $\Omega(W)$. Se constată imediat că aceasta este o funcție monoton crescătoare de W; cu alte cuvinte, dacă $W' > W$, atunci $\Omega(W') > \Omega(W)$. În adevăr, mulțimea punctelor din spațiul fazelor care satisfac inegalității

$$H(p,q) \leqslant W'.$$

conține în interiorul său mulțimea punctelor care satisfac inegalității (5). Mai mult decît atît, se poate afirma că, dacă sistemul are un număr mare de grade de libertate, așa cum este cazul pentru sistemele macroscopice, atunci funcția $\Omega(W)$ este foarte rapid crescătoare. Aceasta se poate constata ușor pe următorul exemplu: să presupunem că funcția hamiltoniană este un polinom omogen de gradul al doilea față de variabilele p și q. Atunci suprafețele de energie constantă sînt suprafețe de gradul al doilea cu $2n-1$ dimensiuni în spațiul fazelor cu $2n$ dimensiuni. Deoarece ele nu au puncte la infinit, ele trebuie să constituie analogul elipsoizilor din spațiul cu trei dimensiuni. Dacă le presupunem raportate la axele lor de simetrie, ele au ecuații de forma

$$\sum \alpha_i p_i^2 + \sum \beta_i q_i^2 = W$$

sau

$$\sum \frac{p_i^2}{W/\alpha_i} + \sum \frac{q_i^2}{W/\beta_i} = 1.$$

Din această formă, rezultă că semiaxele acestor „elipsoizi" sînt proporționale cu $\sqrt{W}$. Deoarece volumul elipsoidului este proporțional cu produsul semiaxelor sale, rezultă că $\Omega(W)$ este de forma

$$\Omega(W) = \text{const.}\ (\sqrt{W})^{2n} = \text{const.}\, W^n. \tag{6}$$

Prin urmare, volumul crește cu puterea a n-a a energiei W și, cum n este presupus foarte mare, rezultă că Ω crește foarte repede cu energia.

Scanned with OKEN Scanner

§ 2. Legile de distribuţie şi evoluţia lor în timp

Să presupunem acum că efectuăm cu sistemul o experienţă care constă în aducerea lui la un anumit moment într-o stare macroscopică dată. Aşa cum am arătat în capitolul precedent, starea microscopică nu este determinată. Repetînd experienţa în aceleaşi condiţii, se poate foarte bine ca, de fiecare dată, să obţinem stări microscopice diferite, reprezentate în spaţiul fazelor prin puncte diferite. Situaţia este cu totul analogă cu cea întîlnită în experienţa tragerii la ţintă. Şi acum vom putea defini o densitate de probabilitate, sau o funcţie de distribuţie $\mathfrak{Q}(p,q)$, astfel încît probabilitatea ca starea microscopică să fie reprezentată printr-un punct din spaţiul fazelor, situat într-un anumit element de volum $dp_1 \ldots dp_n . dq_1 \ldots dq_n$ din vecinătatea punctului de coordonate $p_1, \ldots p_n, q_1, \ldots, q_n$ este dată de

$$\mathfrak{Q}(p,q)\, dp_1 \ldots dp_n\, dq_1 \ldots dq_n. \tag{7}$$

Atunci probabilitatea ca punctul să se găsească într-un domeniu oarecare D al spaţiului fazelor se obţine integrînd expresia (7) pe tot acest domeniu:

$$\int_D \ldots \int \mathfrak{Q}(p,q)\, dp_1 \ldots dp_n\, dq_1 \ldots dq_n. \tag{8}$$

Amintim din nou că semnificaţia concretă a acestei probabilităţi este următoarea: dacă repetăm de un număr mare ν de ori experienţa care constă în aducerea sistemului în starea macroscopică dată, atunci vom obţine de fiecare dată cîte o anumită stare microscopică, reprezentată printr-un anumit punct din spaţiul fazelor. Obţinem astfel un colectiv de ν puncte reprezentative. Fie ν_D numărul acelor puncte din colectiv care sînt situate în domeniul D. Raportul ν_D/ν reprezintă frecvenţa relativă de apariţie a unor stări avînd punctele reprezentative situate în domeniul D. Conform legii stabilităţii frecvenţelor relative, acest raport va fi foarte apropiat de probabilitatea (8).

Observăm acum că funcţia de distribuţie $\mathfrak{Q}$ se referă la un anumit moment t. Odată cu scurgerea timpului, starea microscopică a sistemului se schimbă în conformitate cu legile mecanice date de ecuaţiile canonice (1). Punctul reprezentativ al stării descrie o anumită traiectorie în spaţiul fazelor, deci colectivul de ν puncte nu mai îşi păstrează configuraţia iniţială. Acele puncte care, la momentul iniţial, se găseau în domeniul D pot părăsi acest domeniu şi alte puncte, care la momentul iniţial erau în afara domeniului, pot pătrunde în el. De aici rezultă că raportul ν_D/ν poate foarte bine să varieze în timp, deci, în general, şi funcţia de distribuţie, $\mathfrak{Q}(p,q)$ poate depinde explicit de timp. Legile

mecanicii ne permit însă ușor să determinăm forma funcției $\mathfrak{L}(p,q)$ la oricare moment dacă ea este cunoscută la momentul inițial t_0. Această determinare se bazează pe următoarea teoremă, datorită matematicianului Lioiuvlle:

Dacă se consideră fiecare punct al domeniului D ca stare inițială a sistemului la un moment inițial t_0 și se urmărește deplasarea în timp de-a lungul traiectoriei sale pînă la un anumit moment final t, atunci totalitatea acestor puncte finale formează un domeniu D', care are un volum egal cu volumul domeniului D.

Pentru a demonstra această teoremă, este suficient să arătăm că ea este adevărată dacă intervalul de timp scurs între momentul inițial și cel final este infinit mic, să zicem dt. Vom arăta, deci, că $\frac{d\mathfrak{V}}{dt} = 0$, unde prin $\mathfrak{V}$ am notat volumul domeniului ocupat de punctele care, la momentul inițial, se găseau în D. De aici rezultă imediat, prin integrare, că $\mathfrak{V} = \text{const}$. Fie deci un punct care, la momentul inițial, se găsea în D, și care avea coordonatele

$$p_1, p_2, \ldots, p_n, q_1, q_2, \ldots, q_n.$$

După scurgerea timpului dt, el va avea coordonatele $p_1', p_2', \ldots, p_n', q_1', q_2', \ldots, q_n'$, date de relațiile

$$p_1' = p_1 + \dot{p}_1 dt, \quad q_1' = q_1 + \dot{q}_1 \cdot dt, \tag{9}$$

în care derivatele $\dot{p}_1$ și $\dot{q}_1$ sînt date de ecuațiile canonice (1) și sînt funcții de p și q. Volumul domeniului D, ocupat de puncte la momentul inițial, este dat de integrala $2n$-uplă

$$\int \ldots \int_D dp_1 dp_2 \ldots dp_n dq_1 dq_2 \ldots dq_n. \tag{10}$$

Volumul domeniului ocupat de puncte după scurgerea timpului dt va fi dat de o integrală analogă.

$$\int \ldots \int_{D'} dp_1' dp_2' \ldots dp_n' dq_1' dq_2' \ldots dq_n'. \tag{11}$$

Putem considera relațiile (9) ca reprezentînd o schimbare de variabile care ne permit să trecem de la variabilele p,q, la variabilele p',q'; dacă facem această schimbare în integrala (11) o vom reduce la o integrală asupra variabilelor p,q, întinsă la domeniul D. Integrala aceasta va coincide cu integrala (10), deci volumele domeniilor D' și D coincid, dacă schimbarea de variabile nu introduce vreun factor suplimentar, prin urmare dacă determi-

nantul funcţional al transformării (9) este egal cu unitatea. Expresia acestui determinant funcţional este

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1 + \frac{\partial \dot{p}_1}{\partial p_1} dt & \frac{\partial \dot{p}_1}{\partial p_2} dt \ldots & \frac{\partial \dot{p}_1}{\partial q_n} dt \\ \frac{\partial \dot{p}_2}{\partial p_1} dt & 1 + \frac{\partial \dot{p}_2}{\partial p_2} dt \ldots & \frac{\partial \dot{p}_2}{\partial q_n} dt \\ \ldots\ldots & \ldots\ldots\ldots\ldots & \ldots\ldots \\ \frac{\partial \dot{q}_n}{\partial p_1} dt & \frac{\partial \dot{q}_n}{\partial p_2} dt \ldots & 1 + \frac{\partial \dot{q}_n}{\partial q_n} dt \end{vmatrix}.$$

Din acest determinant, nu trebuie păstraţi decît termenii care conţin pe dt cel mult la puterea întîia. Se constată imediat că aceşti termeni provin numai din diagonala principală a determinantului care, însă, mai conţine şi termeni de ordin superior. În aproximaţia cerută, avem atunci

$$\Delta = 1 + \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} \right) dt.$$

Înocuind în această expresie pe $\dot{p}_i$ şi $\dot{q}_i$ prin valorile lor date de ecuaţiile canonice (1), obţinem

$$\Delta = 1 + \sum_{i=1}^{n} \left(- \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} + \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} \right) \cdot dt = 1,$$

ceea ce demonstrează teorema lui Liouville. Se constată că valabilitatea acestei teoreme este o consecinţă a formei canonice a ecuaţiilor de mişcare şi aceasta arată încă odată avantajele folosirii acestei forme.

Să presupunem acum că domeniul D este infinit mic şi situat în jurul punctului de coordonate $p_1, .., p_n, q_1, \ldots, q_n$. Volumul său are atunci expresia

$$dp_1 \ldots dp_n dq_1 \ldots dq_n.$$

Fie $d\nu$ numărul acelor puncte din colectivul total de ν puncte, care, la momentul iniţial, se găsesc în acest domeniu. Atunci egalitatea dintre frecvenţa relativă şi probabilitatea elementară (7) se scrie

$$\frac{d\nu}{\nu} = \mathfrak{Q}(p,q)\, dp_1 \ldots dp_n dq_1 \ldots dq_n. \qquad (12)$$

Să presupunem acum că s-a scurs un anumit interval de timp. Toate punctele colectivului s-au deplasat în spaţiul fazelor, dar numărul lor nu a variat: numărul total de puncte rămîne ν, iar

Scanned with OKEN Scanner

cele $d\nu$ puncte care, la momentul inițial, se găseau în domeniul infinit mic D din jurul punctului de coordonate p și q vor ocupa un alt domeniu infinit mic D', în jurul punctului de coordonate p' și q'. Vom avea, deci,

$$\frac{d\nu}{\nu} = \mathfrak{Q}\,(p',q')\,dp'_1 \ldots dp'_n dq'_1 \ldots dq'_n.$$

Comparînd această egalitate cu (12), obținem

$$\mathfrak{Q}\,(p',q')dp'_1 \ldots dp'_n dq'_1 \ldots dq'_n = \mathfrak{Q}\,(p,q)\,dp_1 \ldots dp_n\,dq_1 \ldots dq_n.$$

Dar, pe baza teoremei lui Liouville, volumele elementare $dp'_1 \ldots dq'_n$ și $dp_1 \ldots dq_n$ sînt egale, deci

$$\mathfrak{Q}(p',q') = \mathfrak{Q}(p,q). \tag{13}$$

Această egalitate ne dă legea de evoluție în timp a densității de probabilitate $\mathfrak{Q}$: această funcție are aceeași valoare la un moment inițial într-un anumit punct inițial ca și valoarea la un moment final oarecare în punctul obținut prin deplasarea punctului inițial de-a lungul traiectoriei sale. Ecuația (13) mai poate fi scrisă, egalînd cu zero diferențiala totală a funcției $\mathfrak{Q}$ de-a lungul fiecărei traiectorii:

$$d\mathfrak{Q} = 0. \tag{14}$$

În teoria ecuațiilor diferențiale, o funcție care satisface condiția (14) se numește o integrală primă a ecuațiilor de mișcare (1). Prin urmare, funcțiile de distribuție ale sistemelor mecanice sînt integrale prime ale ecuațiilor canonice.

§ 3. Mărimile fizice ca variabile aleatorii. Semnificația valorilor medii

În diferite probleme concrete, prezintă interes anumite mărimi asociate sistemului considerat, mărimi a căror valoare numerică depinde de starea în care se găsește sistemul. O astfel de mărime este deci, în general, o funcție $f(p,q)$ de parametrii $p_1, \ldots, p_n, q_1, \ldots, q_n$, care specifică această stare. Un prim exemplu important este energia totală a sistemului, adică tocmai funcția hamiltoniană $H(p,q)$. Se mai pot considera separat, spre exemplu, energia cinetică sau cea potențială, sau componentele momentului cinetic al întregului sistem, sau mărimi referitoare la un subsistem al sistemului respectiv.

Să presupunem acum că efectuăm o anumită experiență macroscopică cu sistemul dat. Deoarece starea microscopică realizată nu este determinată, rezultă că nici valoarea numerică a mărimii f nu va fi determinată. Mărimea este o variabilă aleatorie, analogă

Scanned with OKEN Scanner

cu cele considerate în cazurile simple discutate în cap. I. Vom putea defini, deci, valoarea medie a acestei mărimi prin integrala

$$\bar{f} = \int \dots \int f(p,q)\, \mathfrak{D}(p,q)\, dp_1 \dots dp_n\, dq_1 \dots dq_n. \qquad (15)$$

De asemenea, este util să considerăm abaterea $f(p,q) - \bar{f}$ și putem calcula abaterea pătratică medie

$$\overline{(f-\bar{f})^2} = \int \dots \int [f(p,q) - \bar{f}]^2\, \mathfrak{D}(p,q)\, dp_1 \dots dp_n\, dq_1 \dots dq_n. \qquad (16)$$

Mai mult decît atît, printr-un procedeu analog cu cel discutat în capitolul precedent, vom putea găsi legea de distribuție a valorilor acestei mărimi, adică vom putea determina probabilitatea pentru ca mărimea f să aibă valori cuprinse între valoarea u și $u + du$.

Printre mărimile f, există unele care nu pot fi observate la scara macroscopică; spre exemplu, poziția sau viteza uneia dintre particulele constitutive ale sistemului nu sînt accesibile unor astfel de observații. Altele însă, sînt direct accesibile observației macroscopice. Primul exemplu care se prezintă este tocmai acela al parametrilor care definesc starea macroscopică a sistemului, cum ar fi volumul sau presiunea unei anumite cantități de fluid. Dar, în afară de aceasta, există alte mărimi importante pentru caracterizarea anumitor proprietăți ale sistemului. Aceste mărimi sînt legate de primele prin anumite ecuații de stare, așa cum am subliniat în cap. I. În fizica macroscopică, se admite că toate aceste mărimi au valori perfect determinate, atunci cînd starea macroscopică a sistemului este dată. Dacă interpretăm, însă, aceste mărimi în lumina structurii atomice a sistemului, atunci ele devin mărimi aleatorii, care nu mai au o valoare bine determinată. S-ar părea, deci, că există o contradicție între descrierea macroscopică și descrierea microscopică ale comportării unui anumit sistem. Această contradicție se rezolvă ușor, dacă ne amintim că, în cap. I, am arătat existența unor variabile aleatorii a căror lege de distribuție este de așa natură, încît abaterile mari de la valoarea medie sînt extrem de puțin probabile și nu au probabilități sensibil diferite de zero decît valorile foarte apropiate de valoarea medie. Am văzut, de asemenea, că un criteriu pentru realizarea unei astfel de situații este micimea abaterii pătratice mijlocii. Sîntem deci conduși să admitem că mărimile care pot fi observate la scara macroscopică fac parte din această clasă. Dacă repetăm de un mare număr de ori măsurătoarea unei astfel de mărimi și dacă măsurătoarea nu este extrem de precisă, vom obține valori care diferă de valoarea medie prin abateri de ordinul de mărime al erorilor de măsură, adică vom obține practic

Scanned with OKEN Scanner

mereu aceeași valoare, așa cum cer considerațiile macroscopice. Prin urmare, ceea ce se numește la scară macroscopică valoarea mărimii (valoarea ei unică) coincide practic cu valoarea medie dată de considerațiile făcute pe baza structurii atomice a sistemului.

Dacă însă folosim procedee de măsură extrem de sensibile, vom putea pune în evidență existența unor mici abateri de la valoarea medie. Aceste abateri se numesc *fluctuații* ale mărimii considerate, și o măsură a lor este dată de abaterea pătratică medie (16). Unul dintre marile succese ale mecanicii statistice este tocmai acela de a fi prevăzut existența unor astfel de fluctuații. Observarea și măsurarea lor a constituit o confirmare strălucită a concepțiilor care stau la baza mecanicii statistice, în special a concepției asupra structurii atomice a materiei.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL III

STĂRILE DE ECHILIBRU TERMODINAMIC

§ 1. Definiția stărilor de echilibru

În capitolul precedent, am discutat metoda de tratare a colectivelor din mecanica statistică (clasică) cu ajutorul densității de probabilitate $\mathfrak{D}(p,q)$ în spațiul fazelor; de asemenea, am arătat cum poate fi găsită forma acestei funcții la orice moment, dacă se presupune că această formă este cunoscută la un moment inițial t_0; în sfîrșit, am subliniat semnificația valorilor mărimilor macroscopice ca valori medii ale unor variabile aleatorii. Aceste considerații nu ne dau însă nici un procedeu pentru a rezolva problema fundamentală a mecanicii statistice, care poate fi formulată în modul următor.

Să se găsească forma funcției de distribuție $\mathfrak{D}(p,q)$ la momentul inițial t_0, atunci cînd sînt specificate condițiile de experiență.

Este clar că soluția acestei probleme depinde în mod explicit de condițiile de experiență: la fiecare tip de astfel de condiții, corespunde o anumită funcție de distribuție $\mathfrak{D}$. Reguli generale pentru aflarea acestei legi nu se pot da, ci fiecare caz în parte cere o analiză specială. Există totuși un anumit caz, care prezintă cea mai mare importanță pentru aplicațiile mecanicii statistice și în care se poate da soluția completă a problemei. Este vorba de cazul echilibrului termodinamic al sistemului considerat.

În termodinamică, se arată că orice sistem, pus în anumite condiții invariabile în timp, evoluează într-un anumit sens și atinge, după un timp mai mult sus mai puțin lung, o stare finală, caracterizată prin aceea că toate proprietățile macroscopice ale sistemului nu mai variază în timp. Această stare finală se numește *starea de echilibru termodinamic*. Ea persistă atîta timp cît condițiile exterioare rămîn neschimbate. Unul dintre obiectele principale ale termodinamicii este studiul macroscopic al stărilor de echilibru. În acest scop, ea folosește anumite noțiuni care îi sînt specifice, în principal, noțiunea de tempertură și cea de entro-

pie a sistemului; aceste mărimi nu au o semnificaţie mecanică, ci numai semnificaţie termodinamică. În termodinamică, se arată că toate proprietăţile macroscopice ale unui sistem în stare de echilibru termodinamic pot fi obţinute, dacă se cunoaşte dependenţa dintre entropie, temperatură şi ceilalţi parametri care definesc starea sistemului. Această dependenţă este şi ea o *ecuaţie de stare*, specifică pentru sistemul considerat. Pe cale termodinamică, forma acestei ecuaţii nu poate fi obţinută, ci trebuie presupus că ea este dată de experienţă. Dacă însă trecem la studiul microscopic al sistemului, folosind metodele mecanicii statistice, vom vedea că este posibil să găsim o interpretare statistică a mărimilor fundamentale ale termodinamicii şi să determinăm ecuaţia de stare în care intră aceste mărimi.

§ 2. Importanţa energiei

În acest scop, vom căuta întîi să caracterizăm la scară microscopică stările de echilibru termodinamic. Este clar că aceste stări nu reprezintă stări de echilibru mecanic la scară microscopică, adică stări în care particulele constitutive ale sistemului nu mai execută nici un fel de mişcare. Agitaţia termică a acestor particule continuă să existe, dar ea nu dă naştere nici unei modificări perceptibile la scara macroscopică. În cap. II, am arătat că prin valoarea unei mărimi macroscopice trebuie înţeleasă valoarea medie a variabilei aleatorii microscopice corespunzătoare. Deoarece însă, în stările de echilibru termodinamic, valorile mărimilor macroscopice nu mai variază în timp, rezultă că, într-o astfel de stare, valorile medii ale mărimilor microscopice nu mai depind de timp. Pentru aceasta, este necesar şi suficient ca funcţia de distribuţie $\mathcal{D}(p,q)$ să nu mai depindă explicit de timp; cu alte cuvinte, valoarea acestei funcţii într-un punct oarecare al spaţiului fazelor păstrează mereu aceeaşi valoare.

Putem da o reprezentare geometrică intuitivă acestei condiţii, dacă facem din nou apel la colectivul celor ν puncte reprezentative obţinute prin repetarea de ν ori a experienţei. Presupunem că experienţa constă în aducerea sistemului într-o anumită stare de echilibru termodinamic; vom obţine atunci o anumită distribuţie a celor ν puncte în spaţiul fazelor, astfel încît într-un anumit domeniu D al spaţiului, se află ν_D puncte. Dacă lăsăm sistemul să evolueze liber, punctele reprezentative se vor deplasa de-a lungul traiectoriilor respective, ceea ce arată că nu poate fi vorba de repaus la scara microscopică. Prin urmare, punctele care, la momentul iniţial, se găsesc în domeniul D vor părăsi acest domeniu, iar alte puncte, care la momentul iniţial erau situate în afara domeniului, vor intra în acest domeniu. Deoarece însă

funcția de distribuție nu depinde de timp, rezultă că și raportul $\frac{\nu_D}{\nu}$ este independent de timp. Numitorul acestui raport este, evident, constant, deoarece reprezintă numărul total de puncte ale colectivului. Rezultă, deci, că și numărătorul ν_D trebuie să fie constant în timp. Prin urmare, deși tot timpul intră și ies puncte în și din domeniul D, numărul de puncte conținute în acest domeniu rămîne constant: cîte puncte părăsesc domeniul într-un anumit interval de timp, tot atîtea trebuie să intre în același interval. În cazul stărilor de echilibru termodinamic, mișcarea roiului de ν puncte de spațiul fazelor este un fel de scurgere staționară. Se spune că, la scară atomică, stările de echilibru termodinamic sînt reprezentate nu prin stări statice, ci prin stări de echilibru statistic.

În cap. II, am arătat că orice funcție de distribuție $\mathfrak{D}$ este o integrală primă a ecuațiilor canonice (1,II). Dacă avem de a face cu o stare de echilibru, funcția $\mathfrak{D}$ trebuie să satisfacă în plus condiției de a nu depinde de timp. Prin urmare, $\mathfrak{D}$ trebuie să fie o integrală primă independentă de timp a ecuațiilor canonice. Dat fiind că, prin ipoteză, membrii ai doilea ai acestor ecuații nu conțin explicit timpul, eliminarea acestei variabile poate fi făcută imediat, deoarece ea nu apare decît sub forma diferențialei dt de la numitorii derivatelor

$$\dot{p}_i = \frac{dp_i}{dt}, \quad \dot{q}_i = \frac{dq_i}{dt}.$$

Rezultă, deci, că ecuațiile canonice au drept consecință sistemul diferențial

$$\frac{dq_1}{\frac{\partial H}{\partial p_1}} = \frac{dq_2}{\frac{\partial H}{\partial p_2}} = \ldots = \frac{dp_1}{-\frac{\partial H}{\partial q_1}} = \frac{dp_2}{-\frac{\partial H}{\partial q_2}} = \ldots \qquad (1)$$

Acest sistem, constituit din $2n-1$, ecuații, nu mai conține explicit timpul. Conform teoriei generale a sistemelor de ecuații diferențiale, el admite $2n-1$, integrale prime independente între ele și care, evident, nici ele nu vor conține timpul. Aceste integrale prime sînt $2n-1$ funcții de variabilele p și q, care au proprietatea de a păstra valori constante în lungul fiecărei taiectorii din spațiul fazelor. Orice integrală primă independentă de timp a sistemului canonic (1, II), deci și densitatea de probabilitate $\mathfrak{D}(p,q)$ pentru stările de echilibru termodinamic, este o funcție de aceste $2n-1$ integrale prime.

O integrală primă ne este cunoscută: este energia totală a sistemului, a cărei expresie în funcție de variabilele p și q este tocmai funcția hamiltoniană $H(p,q)$. Există, deci, încă $2n-2$ alte integrale prime, care nu conțin explicit timpul, independente

Scanned with OKEN Scanner

între ele și independente de H. În principiu, densitatea de probabilitate $\mathfrak{Q}(p,q)$ poate depinde de toate aceste $2n-1$ integrale prime. Problema fundamentală a mecanicii statistice, în cazul stărilor de echilibru, devine astfel problema determinării funcțiunii $\mathfrak{Q}$ de cele $2n-1$ integrale prime.

În realitate, problema este însă mult mai simplă. Conform unei constatări experimentale care stă la baza termodinamicii, toate proprietățile unui sistem care se află într-o stare de echilibru termodinamic sînt perfect determinate dacă, în afara condițiilor exterioare impuse sistemului, se mai cunoaște și valoarea W a energiei sale totale. Prin urmare, în condiții exterioare date, stările de echilibru posibile formează o familie simplu infinită, depinzînd de parametrul W. Aceasta pune în evidență rolul deosebit pe care îl joacă energia în studiul stărilor de echilibru.

Dacă transpunem la scară atomică constatarea fundamentală de mai sus, ajungem la concluzia că densitatea de probabilitate $\mathfrak{Q}(p,q)$ nu poate depinde de toate cele $2n-1$ integrale prime ale sistemului (1), ci numai de funcția hamiltoniană $H(p,q)$. Vom pune, deci, la baza studiului statistic al stărilor de echilibru următoarea propoziție:

În cazul stărilor de echilibru, funcția $\mathfrak{Q}(p,q)$ depinde de variabilele p și q numai prin intermediul funcției hamiltoniene $H(p,q)$, adică este o funcție numai de această unică variabilă:

$$\mathfrak{Q}(p,q) = \mathfrak{F}\,[H(p,q)]. \qquad (2)$$

Acestei egalități i se poate da și o interpretare geometrică simplă în spațiul fazelor: dacă punctul de coordonate p și q descrie o anumită suprafață de energie constantă, atunci $H\,(p,q)$ păstrează mereu aceeași valoare, deci și funcția $\mathfrak{Q}$ va păstra o valoare constantă, deoarece ea depinde numai de H. Prin urmare, suprafețele de energie constantă sînt, în același timp și suprafețe pentru care densitatea de probabilitate este constantă.

Propoziția fundamentală exprimată prin egalitatea (2) simplifică mult problema determinării funcției $\mathfrak{Q}$, deoarece o reduce la determinarea unei funcții $\mathfrak{F}$ de o singură variabilă. Noi am dedus această propoziție din anumite constatări experimentale, care stau și la baza termodinamicii. Fondatorii mecanicii statistice și-au pus problema de a demonstra pe cale matematică valabilitatea ei. Boltzmann a arătat că această propoziție poate fi demonstrată, dacă se admite că sistemul mecanic considerat posedă o anumită proprietate, pe care el a numit-o proprietatea de *ergodicitate*. Mai tîrziu, s-a arătat că nici un sistem mecanic nu poate poseda această proprietate, dar că pentru demonstrația propoziției (2) este suficientă existența unei proprietăți mai puțin exigente, denumită *cvasiergodicitate*. Cercetările moderne au arătat că există

Scanned with OKEN Scanner

sisteme care posedă această proprietate, deci pentru care propoziția (2) poate fi considerată ca teoremă și nu ca fapt empiric. Totuși, verificarea valabilității proprietății de cvasiergodicitate este, în general, pentru sisteme arbitrare, atît de anevoioasă, încît trebuie postulat că sistemele considerate în mecanica statistică posedă această proprietate, ceea ce revine, în fond, la postularea propoziției (2).

§ 3. Distribuția microcanonică

Trecem acum la rezolvarea problemei determinării funcției $\mathfrak{F}$ de variabila H. Vom vedea că această problemă admite mai multe soluții distincte, care duc însă toate la aceleași concluzii pentru comportarea macroscopică a sistemului.

Soluția care se prezintă în modul cel mai natural rezultă din următorul raționament: deoarece, în termodinamică, energia unui sistem care a atins o stare de echilibru are o valoare bine determinată W, vom presupune că, și la scară atomică, valoarea energiei este bine determinată. Aceasta se întîmplă sigur, dacă sistemul este izolat termic de lumea înconjurătoare. Ca o consecință a acestei presupuneri, rezultă că densitatea de probabilitate $\mathfrak{D}$ nu poate lua valori diferite de zero decît pe suprafața de energie constantă egală cu W și, conform propoziției (2), va lua pe această suprafață o anumită valoare constantă. În adevăr, dacă $\mathfrak{D}$ ar fi diferit de zero într-un punct situat în afara suprafeței de energie W, deci căruia îi corespunde o altă valoare W' pentru energia sistemului, rezultă că există o probabilitate ca, în condițiile date, energia sistemului să ia și alte valori decît valoarea W; prin urmare, valoarea energiei nu ar fi bine definită, contrar ipotezei. Legea de distribuție astfel obținută a fost denumită de Gibbs *distribuția microcanonică*.

Se constată ușor că densitatea de probabilitate $\mathfrak{D}$, în cazul distribuției microcanonice, are un caracter foarte singular. Ea este nulă în toate punctele spațiului fazelor, cu excepția punctelor de pe suprafața $H(p,q) = W$. Pe de altă parte, ea trebuie să satisfacă condiției de normare (20,cap. I), care, în cazul nostru, se scrie

$$\int \dots \int \mathfrak{D}(p,q)\, dp_1 \dots dp_n\, dq_1 \dots dq_n = 1. \qquad (3)$$

Este clar că o funcție continuă nu poate satisface acestor două condiții. Matematica modernă ne pune la dispoziție metode de lucru cu astfel de funcții singulare. Totuși, pentru a nu îngreuna expunerea, vom alege următorul drum, în baza căruia distribuția microcanonică apare ca un caz limită al unor distribuții pentru care funcția $\mathfrak{D}$ admite proprietățile obișnuite ale funcțiilor consi-

Scanned with OKEN Scanner

derate în analiză: în loc de a impune de la început energiei condiția de a avea valoarea precisă W, îi vom impune condiția ceva mai puțin restrictivă de a avea valori cuprinse în intervalul de la W pînă la $W + \Delta W$; vom presupune că mărimea ΔW a intervalului este extrem de mică și tinde la limită către zero. Pentru a avea o imagine geometrică a legii de distribuție pe care o obținem în aceste condiții, să ne închipuim trasate în spațiul fazelor cele două suprafețe de energie constantă care corespund, respectiv, valorilor W și $W + \Delta W$, date energiei totale. În figura alăturată am reprezentat aceste suprafețe în cazul în care spațiul fazelor se reduce la un plan, adică sistemul are un singur grad de libertate. În acest caz „suprafețele" de energie constantă se reduc la niște curbe. Figura trebuie însă imaginată într-un spațiu cu $2n$, dimensiuni, pentru care n poate avea valori extrem de mari.

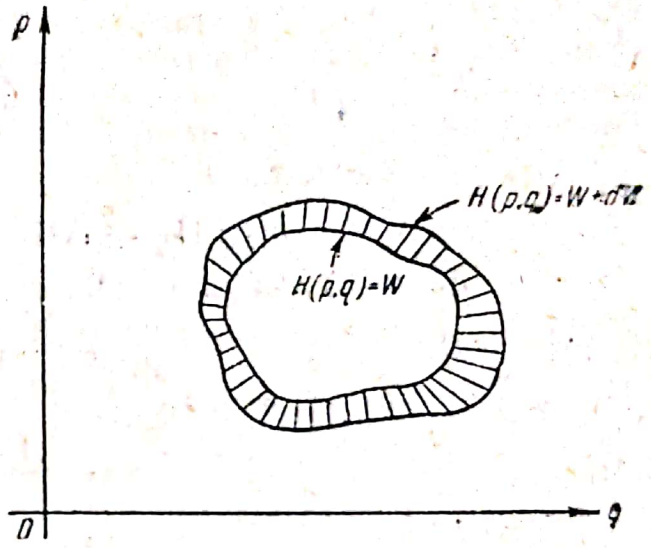

Fig. 2

Conform ipotezei, probabilitatea ca energia să aibă valori mai mici decît W, sau mai mari decît $W + \Delta W$ este nulă. Deci, densitatea de probabilitate este nulă în toate punctele spațiului fazelor, cu excepția celor conținute în regiunea cuprinsă între cele două suprafețe de energie constantă considerate. Pe de altă parte, din propoziția (2), rezultă că această densitate este constantă atîta timp cît energia ea însăși este constantă. Dar, în regiunea dintre cele două suprafețe considerate, pe care am haşurat-o în figură, energia variază foarte puțin, deoarece nu ia decît valori în intervalul foarte mic de la W la $W + \Delta W$. Prin urmare, putem admite că $\mathfrak{Q}$ ea însăși este constantă în toate regiunea haşurată. Putem deci, scrie

$$\begin{aligned} \mathfrak{Q}(p,q) &= 0 \text{ cînd } H < W, \\ \mathfrak{Q}(p,q) &= C \quad „ \quad W \leqslant H \leqslant W + \Delta W, \\ \mathfrak{Q}(p,q) &= 0 \quad „ \quad H > W + \Delta W. \end{aligned} \tag{4}$$

Valoarea constantei C poate fi găsită ușor din condiția de normare (3). Singura contribuție diferită de zero la integrala din membrul întîi al acestei ecuații provine de la regiunea cuprinsă

între cele două suprafețe de energie constantă considerate. Cum, în această regiune, $\mathfrak{Q}$ are valoarea constantă C, ecuația (3) se scrie

$$C \cdot \int \ldots \int dp_1 \ldots dp_n \, dq_1 \ldots dq_n = 1, \tag{5}$$

unde integrala este întinsă la această regiune și reprezintă volumul ei. Acest volum poate fi calculat ușor, făcînd diferența dintre volumul porțiunii din spațiul fazelor, cuprinsă în interiorul suprafeței de energie $W + \Delta W$, și volumul porțiunii cuprinse în interiorul suprafeței de energie W. Dacă folosim notația $\Omega(W)$, introdusă în cap. II pentru volumul regiunii cuprinse în interiorul suprafeței de energie W, integrala din membrul întîi al ecuației (5) este egală cu

$$\Omega (W + \Delta W) - \Omega(W).$$

Presupunînd pe ΔW foarte mic, această diferență poate fi aproximată prin diferențiala $\frac{\partial \Omega}{\partial W} \Delta W$. Din ecuația (5), rezultă deci pentru constanta C valoarea

$$C = \frac{1}{\frac{\partial \Omega}{\partial W} \cdot \Delta W}. \tag{6}$$

Se vede imediat că această constantă devine infinită dacă ΔW tinde către zero, ceea ce pune în evidență caracterul singular al distribuției limită, care este distribuția microcanonică propriu zisă. Pentru a evita lucrul cu astfel de distribuții singulare, trecerea la limită trebuie efectuată numai la sfîrșitul calculelor. Pentru a exemplifica modul de procedare, vom arăta cum se calculează valoarea medie a unei variabile aleatorii oarecare $f(p,q)$ în distribuția microcanonică.

Conform definiției (15, II) avem

$$\bar{f} = \int \ldots \int f(p,q) \mathfrak{Q}(p,q) \, dp_1 \ldots dp_n \, dq_1 \ldots dq_n. \tag{7}$$

Și în acest caz, singura contribuție diferită de zero la integrala din membrul al doilea provine de la regiunea cuprinsă între cele două suprafețe de energie constantă. Deoarece, în această regiune, $\mathfrak{Q}$ are valoarea constantă C, putem scrie

$$\bar{f} = C \int \ldots \int f(p,q) \, dp_1 \ldots dp_n \, dq_1 \ldots dq_n. \tag{8}$$

unde integrala este extinsă la regiunea dintre cele două suprafețe. Ca și în cazul calculului valorii C, putem calcula integrala făcînd diferența între integrala extinsă la regiunea cuprinsă în interiorul suprafeței de energie $W + \Delta W$ și cea extinsă la regiunea

Scanned with OKEN Scanner

cuprinsă în interiorul suprafeţei de energie W. Această diferenţă, la rîndul ei, poate fi aproximată prin diferenţiala respectivă:

$$\int\limits_{H\leqslant W+\Delta W}\!\!\cdots\!\int f(p,q)\,dp_1\ldots dp_n\,dq_1\ldots dq_n - \int\limits_{H\leqslant W}\!\!\cdots\!\int f(p,q)\,dp_1\ldots dp_n dq_1\ldots dq_n \approx$$

$$\approx \Delta W\cdot\frac{\partial}{\partial W}\int\limits_{H\leqslant W}\!\!\cdots\!\int f(p,q)\,dp_1\ldots dq_n.$$

Folosind valoarea (6) pentru constanta C, expresia (8) devine

$$\bar{f} = \frac{\dfrac{\partial}{\partial W}\cdot\displaystyle\int\limits_{H\leqslant W}\!\!\cdots\!\int f(p,q)\,dp_1\ldots dp_n\,dq_1\ldots dq_n}{\dfrac{\partial\Omega}{\partial W}}; \tag{9}$$

în această expresie, mărimea ΔW nu mai figurează, aşa încît ea este egală cu valoarea limită pentru ΔW tinzînd către zero, deci reprezintă valoarea medie microcanonică exactă.

Printr-un procedeu analog, aşa cum vom arăta pe un exemplu, se poate determina şi legea de distribuţie a valorilor mărimii aleatorii f, atunci cînd sistemul considerat este distribuit microcanonic.

§ 4 Interpretarea statistică a mărimilor termodinamice

În principiu, valorile (4) pentru densitatea de probabilitate, unde C e dat de (6), precum şi expresia (9) pentru mediile microcanonice dau un răspuns complet problemei descrierii statistice a unui sistem aflat într-o stare de echilibru termodinamic. Din punct de vedere practic, rămîne încă deschisă problema determinării pe cale statistică a mărimilor termodinamice: entropia şi temperatura şi a stabilirii ecuaţiei de stare în care intervin aceste mărimi.

Amintim definiţia *temperaturii* din termodinamică: temperatura termodinamică T este acea funcţie de parametrii de stare (macroscopici) ai unui sistem, care satisface următoarelor două condiţii:

1. Dacă aducem în contact termic două sisteme pentru care funcţia T are aceeaşi valoare, atunci sistemele rămîn neschimbate; dacă însă temperaturile celor două sisteme sînt neegale, atunci starea finală de echilibru se instalează abia după ce o anumită cantitate de energie trece de la sistemul cu temperatură mai înaltă la cel cu temperatură mai joasă.

2. Dacă un sistem primeşte pe cale reversibilă cantitatea de căldură dQ, expresia acestei cantităţi de căldură în funcţie de

parametrii de stare și de creșterile lor devine o diferențială totală exactă în urma împărțirii cu funcția T. Integrala acestei diferențiale totale este o funcție de stare, care se numește *entropia* sistemului și se notează cu S:

$$dS = \frac{dQ}{T}. \tag{10}$$

Observăm că prima condiție singură determină temperatura pînă la o funcție monoton crescătoare; cu alte cuvinte, dacă T este o funcție care satisface condiției 1., atunci și $T' = \varphi(T)$, unde φ este o funcție monoton crescătoare, satisface și ea condiției 1. Condiția 2 completează determinarea funcției T pînă la un factor constant arbitrar, care depinde de unitățile alese.

Pentru a găsi interpretarea statistică a mărimilor termodinamice, este necesar să studiem interacțiunea a două sisteme. Fie deci Σ_1 și Σ_2 două sisteme; fie

$$p_1^{(1)},\ldots,p_{n_1}^{(1)},\ q_1^{(1)},\ldots,q_{n_1}^{(1)},\ H_1$$

și

$$p_1^{(2)},\ldots,p_{n_2}^{(2)},\ q_1^{(2)},\ldots,q_{n_2}^{(2)},\ H_2$$

respectiv variabilele canonice și hamiltonienele acestor două sisteme. Vom nota pe scurt prin $d^{\nu}\varphi_1$ și $d^{\nu}\varphi_2$ elementele de volum în spațiul fazelor al fiecărui sistem:

$$\left.\begin{aligned} d^{\nu}\varphi_1 &= dp_1^{(1)}\ldots dp_{n_1}^{(1)}dq_1^{(1)}\ldots dq_{n_1}^{(1)} \\ d^{\nu}\varphi_2 &= dp_1^{(2)}\ldots dp_{n_2}^{(2)}dq_1^{(2)}\cdots dq_{n_2}^{(2)}. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Să presupunem acum că reunim cele două sisteme pentru a forma un sistem unic Σ. Hamiltoniana acestui sistem total este

$$H = H_1 + H_2, \tag{12}$$

iar elementul de volum $d^{\nu}\varphi$ în spațiul fazelor al acestui sistem total este, evident,

$$d^{\nu}\varphi = dp_1^{(1)}\ldots dq_{n_1}^{(1)}dp_1^{(2)}\ldots dp_{n_2}^{(1)} = d^{\nu}\varphi_1\, d^{\nu}\varphi_2. \tag{13}$$

Să presupunem că sistemul total a atins o stare de echilibru termic. Atunci el va fi distribuit microcanonic, cu o energie totală W. Dacă notăm cu W_1 și W_2 respectiv energiile sistemelor Σ_1 și Σ_2, din relația (12) rezultă că

$$W = W_1 + W_2. \tag{14}$$

În termodinamică, se admite că, în starea de echilibru, cele două mărimi W_1 și W_2 au anumite valori precise. În mecanica statistică, lucrurile nu stau tocmai așa. Funcțiile hamiltoniene H_1 și H_2

Scanned with OKEN Scanner

devin mărimi aleatorii, care nu mai au valori bine determinate. Aceasta se datorește faptului că, în concepția atomică, starea de echilibru nu este o stare statică, ci o stare de echilibru statistic; tot timpul, se pot petrece procese de transfer de energie între cele două sisteme parțiale Σ_1 și Σ_2. Totuși, vom vedea că pentru mărimile W_1 și W_2 există anumite valori extrem de probabile și că orice abatere apreciabilă de la aceste valori este extrem de puțin probabilă. Pentru a pune în evidență acest lucru, este necesar să determinăm funcțiile de distribuție ale valorilor mărimilor W_1 și W_2; deoarece, însă, aceste mărimi sînt legate prin relația (14), este suficient să ne fixăm atenția numai asupra mărimii W_1. Pentru a simplifica raționamentul, vom mai presupune că originea scării în care se măsoară energiile este astfel aleasă, încît cea mai mică valoare posibilă a energiei pentru fiecare sistem parțial Σ_1 și Σ_2 este valoarea zero. Această alegere este totdeauna posibilă, prin adăugarea unei constante convenabile la valoarea energiei.

Vom efectua calculul după procedeul indicat în paragraful precedent, adică vom presupune întîi că energia sistemului total nu are valoarea bine definită W, ci poate lua valori în intervalul de la W la $W + \Delta W$. Atunci densitatea de probabilitate pentru sistemul total are valorile date de (4). Probabilitatea pentru ca sistemul total să se afle în volumul $d\mathcal{P} = d\mathcal{P}_1\, d\mathcal{P}_2$ este dată de

$$C \cdot d\mathcal{P}_1\, d\mathcal{P}_2, \tag{15}$$

dacă energia sistemului total este cuprinsă între W și $W + \Delta W$ și este nulă în toate celelalte cazuri. Să ne fixăm acum atenția asupra sistemului Σ_1 și să ne întrebăm care este probabilitatea ca el să se găsească în elementul de volum $d\mathcal{P}_1$, indiferent de starea sistemului Σ_2. Pentru aceasta, trebuie să integrăm expresia (15) asupra tuturor elementelor de volum $d\mathcal{P}_2$ compatibile cu condiția ca energia totală să fie cuprinsă între W și $W + \Delta W$. Cum energia sistemului Σ_1, este fixată și are, să zicem, valoarea W_1, rezultă că trebuie să însumăm pentru toate stările posibile ale sistemului Σ_2, care au o energie W_2 cuprinsă în intervalul

$$W - W_1 \leqslant W_2 \leqslant W + \Delta W - W_1.$$

Probabilitatea căutată este, deci

$$C\, d\mathcal{P}_1 \int \ldots \int d\mathcal{P}_2 \tag{16}$$

unde integrarea se face asupra domeniului din spațiul fazelor al sistemului Σ_2, cuprins între suprafețele de energie constantă $W - W_1$ și $W + \Delta W - W_1$. Integrala reprezintă tocmai vo-

Scanned with OKEN Scanner

lumul acestui domeniu. Ea a fost calculată în paragraful precedent și are valoarea

$$\Omega_2'(W - W_1)\cdot\Delta W,$$

accentul indicînd derivarea în raport cu energia.

Substituind această valoare în (16) și folosind expresia (6) pentru constanta C, obținem pentru probabilitatea $\mathfrak{P}_1\, d^{\nu}\Gamma_1$ ca sistemul, Σ_1 să se afle în elementul de volum $d^{\nu}\Gamma_1$ expresia

$$\mathfrak{P}_1 d^{\nu}\Gamma_1 = \text{const}\cdot\Omega_2'(W - W_1)\, d^{\nu}\Gamma_1, \qquad (17)$$

în care constanta are o valoare finită, a cărei expresie explicită nu prezintă importanță.

Pentru a determina acum probabilitatea ca energia sistemului Σ_1 să aibă valori cuprinse între W_1 și $W_1 + dW_1$, trebuie să însumăm expresia (17) pentru toate elementele de volum $d^{\nu}\Gamma_1$ din regiunea cuprinsă între suprafețele de energie W_1 și $W_1 + dW_1$ din spațiul fazelor al sistemului Σ_1. Această integrală ne dă tocmai volumul regiunii, adică $\Omega_1'(W_1)dW_1$. Prin urmare, probabilitatea căutată este

$$\text{const}\cdot\Omega_2'(W - W_1).\,\Omega_1'(W_1)\, dW_1. \qquad (18)$$

Densitatea de probabilitate corespunzătoare, adică funcția de distribuție a mărimii W_1, se obține din (18) prin împărțirea cu dW_1.

Facem acum în mod explicit ipoteza că sistemele considerate sînt sisteme cu un număr enorm de grade de libertate, deoarece numai în acest caz raționamentele ulterioare sînt valabile. Atunci funcțiile $\Omega_1'(W_1)$ și $\Omega_2'(W_2)$, unde am pus $W_2 = W - W_1$, sînt funcții foarte rapid crescătoare de variabilele lor. Cînd însă W_1 crește, W_2 scade. Prin urmare, produsul

$$\text{const}\cdot\Omega_1'(W_1)\Omega_2(W_2) = \text{const}\cdot\Omega_1'(W_1)\,\Omega_2(W - W_1) \qquad (19)$$

are un maxim foarte pronunțat pentru o anumită valoare a variabilei W_1 și scade foarte repede de o parte și de cealaltă a acestui maxim. Se verifică astfel afirmația de mai sus, că există o anumită valoare a energiei W_1 (deci, și a energiei W_2), care este extrem de probabilă, și orice abatere apreciabilă de la această valoare este extrem de improbabilă. Valoarea care corespunde maximului probabilității se obține anulînd derivata expresiei (19), sau, ceea ce este mai comod, anulînd derivata logaritmului ei:

$$\frac{d\ln\Omega_1'(W_1)}{dW_1} - \frac{d\ln\Omega_2'(W_2)}{dW_2} = 0. \qquad (20)$$

Fiecare termen din primul membru este o funcție numai de caracteristicile unuia singur dintre cele două sisteme parțiale Σ_1 și Σ_2.

Scanned with OKEN Scanner

Relația (20) exprimă că, atunci cînd este realizat echilibrul termic între cele două sisteme, funcțiile corespunzătoare au valori egale. Prin urmare, aceste funcții satisfac condiției 1, din definiția termodinamică a temperaturii și coincid, deci, cu o anumită funcție de temperatura termodinamică:

$$\frac{d \ln \Omega_1' (W_1)}{dW_1} = \varphi (T). \tag{21}$$

O relația analogă poate fi scrisă și pentru sistemul Σ_2. Pentru simplicitate, ne vom mărgini numai la considerarea sistemului Σ_1 și vom lăsa la o parte indicele care specifică acest sistem. Relația (21) poate fi scrisă atunci

$$d \ln \Omega' (W) = \varphi (T)\ dW. \tag{22}$$

Deoarece am presupus că, între cele două sisteme, se face numai schimb de căldură, nu și schimb de lucru mecanic sau de substanță, dW din membrul al doilea reprezintă cantitatea de căldură dQ primită de sistemul Σ_1. Egalitatea (22) exprimă că acest dQ devine, în urma înmulțirii cu $\varphi(T)$, diferențiala totală exactă a funcției $\ln \Omega'(W)$. Conform condiției 2. din definiția temperaturii termodinamice, rezultă că $\varphi(T)$ este, pînă la un factor constant, egală cu inversa temperaturii:

$$\varphi (T) = \frac{1}{kT}, \tag{23}$$

iar $\ln \Omega'(W)$ este, pînă la același factor, egal cu entropia S a sistemului Σ_1:

$$S = k \ln \Omega'(W). \tag{24}$$

Relațiile (23) și (24) sînt fundamentale pentru interpretarea statistică a mărimilor termodinamice. În special, ecuația (24) exprimă legătura stabilită de Boltzmann între entropia și caracteristicile statistice ale sistemului. Constanta k se numește *constanta lui Boltzmann* și valoarea ei în unitățile convenționale va fi determinată în paragraful următor. Este important să subliniem că această relație dă soluția celei de a doua probleme pe care ne-am pus-o, anume aceea de a determina pe cale statistică ecuația de stare a sistemului. În adevăr, relația (24) ne permite să determinăm dependența entropiei de energie și de ceilalți parametri de stare ai sistemului. Odată această dependență cunoscută, putem afla prin metode pur termodinamice toate proprietățile macroscopice ale sistemului în stările sale de echilibru.

Scanned with OKEN Scanner

§ 5. Exemplu: gazul perfect monoatomic

Se știe că gazele, aduse într-o stare de rarefiere suficientă, au proprietăți termodinamice deosebit de simple. Dacă încercăm să explicăm la scară atomică aceste proprietăți, sîntem conduși să admitem că simplicitatea se datorește faptului că, practic, în tot timpul mișcării lor, moleculele gazului sînt situate la distanțe atît de mari unele de altele, încît între ele nu se exercită forțe apreciabile de interacțiune. Pentru a nu complica expunerea, vom considera numai gaze monoatomice, astfel încît fiecare moleculă să poată fi asimilată cu un punct material. Vom trata următorul model idealizat de gaz, denumit *gazul perfect* sau *gazul ideal*: vom asimila acest gaz cu un sistem de N puncte materiale între care nu se exercită nici un fel de forțe. Aceasta nu înseamnă, însă, că fiecare punct material se mișcă complet liber, căci atunci punctele materiale s-ar răspîndi în tot universul fără a atinge vreodată o stare de echilibru termodinamic. Vom presupune, deci, că sistemul se găsește închis într-un recipient de volum V, ai cărui pereți să împiedice ieșirea moleculelor în exterior. Prin urmare, peretele exercită forțe repulsive asupra moleculelor, atunci cînd acestea vin în contact cu el. Vom alege drept variabile canonice q și p coordonatele carteziene și componentele carteziene ale impulsurilor, astfel încît q_1, q_2, q_3 reprezintă coordonatele primei particule, q_4, q_5, q_6 coordonatele celei de a doua etc.; la fel, p_1, p_2, p_3 reprezintă componentele impulsului primei particule etc. Avem, deci, în total, $3N$ coordonate de poziție q și $3N$ impulsuri p.

Energia sistemului este pur cinetică, deci hamiltoniana are forma

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2m} p_i^2, \tag{25}$$

unde m este masa particulei.

Pentru a găsi entropia sistemului cu ajutorul formulei (24), trebuie să calculăm întîi volumul $\Omega(W)$ al regiunii cuprinse în interiorul suprafeței de energie constantă W. Acest volum se exprimă printr-o integrală multiplă de forma

$$\Omega = \int \ldots \int dp_1 \ldots dp_{3N}\, dq_1 \ldots dq_{3N}. \tag{26}$$

Vom efectua întîi integrarea asupra variabilelor de poziție q. Pentru fiecare punct al sistemului, integrarea se face pentru toate valorile coordonatelor punctelor din interiorul recipientului de volum V. Integrarea asupra elementului $dq_1\, dq_2\, dq_3$ ne dă, deci, un factor V; de asemenea, integrarea asupra elementului

$dq_4 dq_5\ dq_6$ etc. În definitiv, integrarea asupra coordonatelor de poziţie ne dă factorul V^N, aşa încît (26) se reduce la

$$\Omega = V^N \int \ldots \int dp_1 \ldots dp_{3N}. \tag{27}$$

Integrala asupra impulsurilor trebuie făcută pentru toate valorile acestor impulsuri, care dau energiei o valoare cel mult egală cu W, deci care satisfac condiţiei

$$\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 \leqslant 2mW.$$

În spaţiul impulsurilor, aceste puncte sînt situate la o distanţă de origine cel mult egală cu $\sqrt{2mW}$, deci constituie interiorul unei „sfere" cu rază $\sqrt{2mW}$. Integrala asupra acestei sfere este egală cu volumul sferei. Dar volumul sferei într-un spaţiu cu $3N$ dimensiuni este proporţional cu puterea $3N$-a a razei. Rezultă, deci,

$$\Omega = \text{const.}\ V^N\ (2mW)^{\frac{3N}{2}} = \text{const}'.\ V^N W^{\frac{3N}{2}}. \tag{28}$$

Derivata Ω' în raport cu energia este

$$\Omega' = \frac{3N}{2}\ \text{const}'.\ V^N W^{\frac{3N}{2}-1}.$$

Atunci, conform relaţiei fundamentale (24), entropia gazului este dată de

$$S = \text{const} + kN \ln V + k\left(\frac{3N}{2} - 1\right) \ln W.$$

Dacă numărul de molecule N este presupus foarte mare, putem neglija unitatea faţă de $\frac{3N}{2}$ şi putem scrie

$$S = \text{const} + k\,N \ln V + \frac{3Nk}{2} \ln W. \tag{29}$$

Din această relaţie, putem deduce pe cale pur termodinamică proprietăţile sistemului. Spre exemplu, în termodinamică, se arată că derivatele parţiale ale funcţiei S au următoarele semnificaţii.

$$\frac{\partial S}{\partial W} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T}, \tag{30}$$

unde T este temperatura termodinamică a gazului, iar p presiunea lui. Derivînd membrul al doilea al ecuaţiei (29), obţinem

$$\frac{3Nk}{2W} = \frac{1}{T}, \quad \frac{kN}{V} = \frac{p}{T}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Aceste relații mai pot fi scrise

$$pV = kNT, \tag{31}$$

$$W = \frac{3}{2} kN \cdot T. \tag{31'}$$

Relația (31) este cunoscuta ecuație de stare a gazelor perfecte Din ea putem deduce imediat valoarea constantei k a lui Boltzmann, presupunînd că avem de a face cu o moleculă-gram de gaz, deci că numărul de particule N este egal cu numărul lui Avogadro. Atunci factorul kN din membrul al doilea trebuie să se reducă la constanta universală R a gazelor și, deci,

$$k = \frac{R}{N} = 1{,}37 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{grd}}. \tag{32}$$

Relația (31') exprimă proprietatea energiei gazelor perfecte de a nu depinde decît de temperatură. Prin derivarea membrului al doilea în raport cu temperatura, obținem capacitatea calorică a gazului la volum constant:

$$\frac{3}{2} kN,$$

care, pentru un mol, se reduce la căldura specifică molară la volum constant:

$$C_V = \frac{3}{2} R \approx 3 \frac{\text{cal}}{\text{grd. mol}}. \tag{33}$$

Această valoare coincide bine cu datele experimentale pentru gazele monoatomice.

Tot din relația (31'), se obține, prin împărțirea cu numărul total N de molecule, valoarea energiei medii a fiecărei molecule:

$$\frac{W}{N} = \frac{3}{2} kT. \tag{34}$$

§ 6. Distribuția canonică

Din punct de vedere principial, problema fundamentală a mecanicii statistice pentru stările de echilibru este complet rezolvată prin stabilirea distribuției microcanonice. Totuși, folosirea acestei distribuții este anevoioasă în practică, din cauza caracterului singular al funcției $\mathfrak{Q}$ și a necesității de a folosi mereu un procedeu de trecere la limită.

Să ne amintim că am ajuns la această distribuție, admițînd că un sistem în echilibru termic are o energie bine determinată, așa cum cere termodinamica. Acesta este efectiv cazul pentru sistemele complet izolate. Studiul făcut în § 4 ne arată însă că

subsistemele Σ_1 şi Σ_2,—care nu mai sînt izolate, ci în contact termic unul cu celălalt — ating o stare de echilibru în care energiile lor W_1 şi W_2 nu mai au valori perfect determinate, ci pot admite fluctuaţii extrem de mici în jurul unei valori foarte probabile. Aceasta ne conduce la ideea de a studia din capul locului stările de echilibru statistic ale unui sistem neizolat, care poate schimba energie cu lumea înconjurătoare.

Cazul cel mai interesant pentru aplicaţiile practice este acela al unui sistem în contact cu un termostat, adică cu un al doilea sistem care constituie un rezervor atît de mare de energie, încît schimburile de energie cu sistemul considerat nu modifică practic de loc starea termostatului.

Vom relua, deci, consideraţiile din § 4 şi vom admite că sistemul Σ_1 este sistemul pe care îl studiem, iar sistemul Σ_2 este termostatul. Atunci probabilitatea pentru ca sistemul Σ_1 să se găsească în elementul de volum $d\mathcal{V}_1$ din spaţiul său al fazelor, indiferent de starea în care se găseşte termostatul Σ_2, este dată de ecuaţia (17), pe care o transcriem din nou aici

$$\mathfrak{P}_1 d\mathcal{V}_1 = \text{const.}\ \Omega_2'(W - W_1)\, d\mathcal{V}_1.$$

Ecuaţia (24) ne permite să exprimăm funcţia $\Omega_2'(W - W_1)$ cu ajutorul entropiei S_2 a termostatului:

$$\Omega_2'(W - W_1) = e^{\frac{1}{k} S_2(W - W_1)}.$$

În aceste expresii, W reprezintă energia totală a sistemului compus din sistemul Σ_1 şi termostat. Deoarece termostatul este un rezervor mare de energie, energia W_1 a sistemului Σ_1 reprezintă o fracţiune mică din energia totală W. Prin urmare, putem dezvolta funcţia $S_2(W - W_1)$ în serie după puterile lui W_1 şi păstra numai termenul de ordinul întîi:

$$S_2(W - W_1) \approx S_2(W) - \frac{\partial S_2(W)}{\partial W} W_1.$$

Dacă înlocuim în această expresie pe $\frac{\partial S_2(W)}{\partial W}$ cu valoarea ei termodinamică (30), adică cu inversul temperaturii absolute la care s-a realizat echilibrul termic între sistem şi termostat, şi substituim totul în (17), obţinem

$$\mathfrak{P}_1 \cdot d\mathcal{V}_1 = \text{const.}\ e^{\frac{1}{k} S_2(W)}\ e^{-\frac{W_1}{kT}}\ d\mathcal{V}_1.$$

Această expresie capătă o formă mai simplă dacă înglobăm factorul $e^{S_2(W)}$ în constantă, dacă lăsăm la o parte indicele care specifică sistemul Σ_1 şi dacă exprimăm pe W_1 în funcţie de varia-

bilele canonice, adică îl înlocuim cu hamiltoniana corespunzătoare. Rezultatul este

$$\mathfrak{D}(p,q)\,d^{\mathcal{N}}\mathcal{P} = \text{const.}\; e^{-\frac{H(p,q)}{kT}}\,d^{\mathcal{N}}\mathcal{P}. \tag{35}$$

Factorul constant de proporționalitate trebuie determinat prin condiția de normare

$$\int \cdots \int \mathfrak{D}(p,q)\,d^{\mathcal{N}}\mathcal{P} = 1. \tag{36}$$

Funcția de distribuție (35) reprezintă legea de distribuție a stărilor unui sistem în echilibru termic cu un termostat de temperatură T. Această distribuție a fost denumită de Gibbs *distribuția canonică*. Ea este mult mai comodă de mînuit decît distribuția microcanonică și este folosită aproape exclusiv în aplicații.

§ 7. Comparație între distribuția microcanonică și cea canonică

Considerațiile statistice ne-au condus la două tipuri de distribuții diferite pentru stările de echilibru ale unui sistem oarecare, după cum sistemul este sau nu izolat termic de lumea înconjurătoare. Totuși, în termodinamică, nu există nici un fel de deosebire între proprietățile macroscopice ale sistemului, oricare ar fi procedeul de a-l aduce într-o anumită stare de echilibru: dacă, spre exemplu, presupunem la început sistemul în contact cu un termostat, apoi îl izolăm de termostat printr-un înveliș adiabatic, proprietățile lui nu se schimbă. Este, deci, necesar să arătăm că mecanica statistică nu este în contradicție cu termodinamica și că proprietățile macroscopice ale sistemului sînt aceleași, fie că se pornește de la una sau de la cealaltă dintre cele două tipuri de distribuții. Deosebirea esențială între ele constă în aceea că, în cazul distribuției microcanonice, energia sistemului are o valoare bine determinată W, pe cînd în cazul distribuției canonice, energia poate fluctua în urma schimbului perpetuu de energie dintre sistem și termostat. Pentru a arăta că consecințele macroscopice ale celor două distribuții coincid, este suficient să dovedim că, în cazul distribuției canonice, fluctuațiile energiei sînt extrem de mici, practic inobservabile la scară macroscopică, așa încît practic sistemul se comportă ca și cum ar avea o energie bine definită. Această demonstrație se bazează și ea în mod esențial pe ipoteza că, privit la scară atomică, sistemul considerat are un număr foarte mare de grade de libertate.

Vom căuta, deci, legea de distribuție a valorilor energiei pentru un sistem distribuit canonic, adică vom căuta probabilitatea pentru ca energia sistemului să aibă o valoare cuprinsă într-un anumit interval de la W la $W+dW$. Pentru aceasta, va

Scanned with OKEN Scanner

trebui să însumăm expresia (35) pentru toate elementele de volum pentru care energia are o valoare cuprinsă în intervalul dat, deci pentru regiunea din spațiul fazelor cuprinsă între suprafețele de energie constantă W și $W + dW$. În această regiune, factorul $e^{-\frac{H}{kT}}$ păstrează o valoare practic constantă, egală cu $e^{-\frac{W}{kT}}$. Probabilitatea căutată este deci,

$$\varphi(W)dW = \text{const. } e^{-\frac{W}{kT}} \int d^{\nu}\varphi,$$

unde integrala reprezintă volumul regiunii cuprinse între cele două suprafețe și este, deci, egală, așa cum s-a văzut mai sus, cu $\Omega'(W)dW$. Rezultă, deci,

$$\varphi(W) = \text{const. } e^{-\frac{W}{kT}} \Omega'(W). \tag{37}$$

Și în acest caz, funcția $\varphi(W)$ este proporțională cu produsul a doi factori, dintre care factorul $\Omega'(W)$ crește foarte repede cu creșterea variabilei independente, iar factorul exponențial scade foarte repede (această scădere rapidă este datorită prezenței constantei k la exponent; această constantă are o valoare foarte mică față de mărimile la scară macroscopică). Rezultă, deci, că funcția φ are un maxim foarte ascuțit pentru o anumită valoare a energiei și scade foarte repede de o parte și de cealaltă a maximului. Prin urmare, o anumită valoare a energiei are o probabilitate sensibil diferită de zero, iar orice abatere apreciabilă de la această valoare este extrem de improbabilă. Distribuția canonică coincide practic cu distribuția microcanonică corespunzătoare acestei valori a energiei.

În relația (37), putem înlocui factorul $\Omega'(W)$ prin valoarea lui dată de relația lui Boltzmann (24). Obținem

$$\varphi(W) = \text{const. } e^{-\frac{W}{kT}} e^{\frac{S(W)}{k}} = \text{const. } e^{\frac{T \cdot S(W) - W}{kT}}. \tag{38}$$

Pentru a determina maximul funcției $\varphi(W)$ este suficient să determinăm maximul exponentului prin condiția ca derivata să fie nulă. Obținem ecuația

$$\frac{\partial S}{\partial W} - \frac{1}{T} = 0,$$

care coincide cu egalitatea (30) dată de termodinamică, dacă admitem că energia W, folosită în termodinamică, coincide cu acea valoare a energiei sistemului care duce la maximul funcției φ, deci cu energia cea mai probabilă. Dacă notăm cu ΔW o

Scanned with OKEN Scanner

abatere foarte mică de la această valoare a energiei, putem dezvolta exponentul în serie după puterile lui ΔW:

$$\frac{1}{k}\cdot\left[S(W+\Delta W)-\frac{W+\Delta W}{T}\right]=\frac{1}{k}\left[S(W)-\frac{W}{T}+\right.$$
$$+\frac{1}{k}\left(\frac{\partial S}{\partial W}-\frac{1}{T}\right)\Delta W+\frac{1}{2k}\frac{\partial^2 S}{\partial W^2}(\Delta W)^2+\ldots$$

Termenul de ordinul întîi în ΔW se anulează în baza relației (30). Dacă neglijăm termenii de ordin mai mare decît ordinul al doilea și dacă folosim relația termodinamică

$$\frac{\partial^2 S}{\partial W^2}=-\frac{1}{T^2 c},$$

unde c este capacitatea calorică a sistemului, obținem

$$\varphi(W+\Delta W)=\text{const.}\ e^{-\frac{(\Delta W)^2}{2kT^2c}}. \tag{39}$$

Această formulă arată că abateri ΔW care depășesc sensibil mărimea $\sqrt{kT^2c}$, sînt extrem de puțin probabile. Din cauza factorului k, această mărime este extrem de mică în comparație cu valorile macroscopice ale energiei W.

§ 8. Comportarea termodinamică, dedusă din distribuția canonică

Unul dintre rezultatele fundamentale obținute în studiul distribuției microcanonice este cel conținut în formula lui Boltzmann (24). Pe baza acestei formule, putem determina ecuația termodinamică de stare a sistemului, presupunînd cunoscută structura lui atomică, iar apoi, prin procedee pur termodinamice, putem deduce toate proprietățile sale macroscopice în stările de echilibru. Pentru ca distribuția canonică să fie folositoare, trebuie să conducă și ea la rezultate echivalente, adică trebuie să permită determinarea unei ecuații de stare din care să se poată deduce toate proprietățile termodinamice ale sistemului.

Acest lucru este efectiv posibil, așa cum rezultă din considerarea integralei

$$Z=\int\ldots\int e^{-\frac{H(p,q)}{kT}}\,d\mathcal{V}, \tag{40}$$

numită integrală de stare a sistemului; integrarea se efectuează asupra întregului spațiu al fazelor, adică asupra tuturor stărilor microscopice posibile ale sistemului. Pentru a efectua această integrare, vom construi întîi familia tuturor suprafețelor de energie constantă. Vom alege apoi ca element de volum $d\mathcal{V}$ volumul regiunii cuprinse între două suprafețe vecine, corespunzînd valorilor W și $W+dW$ ale energiei. Într-o astfel de regiune,

exponențiala $e^{-\frac{H}{kT}}$ păstrează o valoare practic constantă egală cu $e^{-\frac{W}{kT}}$, iar volumul $d\mathcal{P}$ al regiunii este egal cu $\Omega'(W)dW$. Rămîne, deci, să mai efectuăm integrala simplă asupra tuturor valorilor posibile ale energiei, astfel încît egalitatea (40) se reduce la

$$Z = \int e^{-\frac{W}{kT}} \Omega'(W)\, dW. \tag{41}$$

Funcția de integrat se reduce, pînă la un factor constant, la funcția $\varphi(W)$, dată de (37) sau (38). Deci,

$$Z = \text{const.} \int \varphi\,(W)\, dW = \text{const.} \int e^{\frac{TS-W}{kT}}\, dW. \tag{42}$$

Așa cum am arătat în paragraful precedent, funcția $\varphi(W)$ este practic nulă, în afara unui interval foarte mic din jurul valorii sale maxime. Prin urmare, la integrala (42) contribuie practic numai acel interval, de lungime ΔW. Integrala (42) se reduce atunci practic la

$$Z = \text{const.}\ \varphi\ (W)\ \Delta W, \tag{43}$$

unde W nu este o valoare arbitrară a energiei, ci tocmai valoarea pentru care $\varphi(W)$ își atinge maximul. Tot din considerațiile paragrafului precedent, rezultă că această valoare este ceea ce se înțelege în sens termodinamic prin *energia sistemului*. Atunci

$$\varphi\,(W) = \text{const.}\ e^{-\frac{TS-W}{kT}},$$

unde numărătorul fracției de la exponent este energia liberă a sistemului, cu semn schimbat. Dacă scriem factorul constant sub forma e^{const} și înglobăm constanta aditivă de la exponent în entropie, expresia (43) se poate scrie, sub forma

$$Z = e^{-\frac{F}{kT}}, \tag{44}$$

unde prin F am notat energia liberă a sistemului. Din compararea egalităților (40) și (44), deducem că energia liberă poate fi calculată cu ajutorul formulei

$$e^{-\frac{F}{kT}} = \int \ldots \int e^{-\frac{H(p,q)}{kT}}\, d\mathcal{P}. \tag{45}$$

Această formulă exprimă rezultatul dorit și este de cea mai mare importanță pentru aplicații. Ea joacă același rol în teoria distribuției canonice ca și formula lui Boltzmann (24) în teoria distribuției microcanonice. Cu ajutorul ei, putem determina energia liberă a sistemului în funcție de temperatura T și de parametrii care specifică condițiile exterioare impuse sistemului,

Scanned with OKEN Scanner

dacă se presupune cunoscută structura sa atomică, dată de hamiltoniana H. Odată energia liberă cunoscută, prin metode pur termodinamice pot fi deduse celelalte proprietăți macroscopice ale sistemului.

§ 9. Legea echipartiției energiei

Pe baza distribuției canonice, vom demonstra o teoremă foarte folositoare în numeroase aplicații ale mecanicii statistice. Teorema afirmă că valoarea medie a unui produs de forma $p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}$ sau $q_i \frac{\partial H}{\partial q_i}$ este totdeauna egală cu kT:

$$\overline{p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}} = \overline{q_i \frac{\partial H}{\partial q_i}} = kT. \tag{46}$$

Pentru a demonstra această teoremă, vom porni de la identitatea

$$\frac{\partial}{\partial p_i}\left(p_i\, e^{-\frac{H}{kT}} \right) = e^{-\frac{H}{kT}} - \frac{1}{kT} p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} e^{-\frac{H}{kT}}.$$

Înmulțind ambii membri ai acestei identități cu elementul de volum $d^{\nu}\varphi$ din spațiul fazelor și integrînd pe tot acest spațiu, obținem

$$\int \cdots \int \frac{\partial}{\partial p_i}\left(p_i e^{-\frac{H}{kT}} \right) d^{\nu}\varphi = \int \cdots \int e^{-\frac{H}{kT}} d^{\nu}\varphi - \frac{1}{kT} \int \cdots \int p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} e^{-\frac{H}{kT}} d^{\nu}\varphi.$$

Pentru a efectua integrala $2n$—uplă din primul membru, vom începe prin a integra întîi în raport cu variabila p_i între limitele sale de variație, adică de la $-\infty$ la $+\infty$. Rezultatul este, evident,

$$\left[p_i e^{-\frac{H}{kT}} \right]_{p_i=-\infty}^{p_i=+\infty}.$$

Deoarece funcția exponențială $e^{-\frac{H}{kT}}$ tinde foarte repede către zero cînd p_i tinde către $\pm\infty$, rezultă că produsul $p_i e^{-\frac{H}{kT}}$ tinde și el către zero la aceste limite. Rezultatul integrării în p_i este, deci, zero. Integrînd acest rezultat în raport cu celelalte variabile obținem din nou zero. Egalitatea precedentă se reduce atunci la

$$kT = \frac{\int p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} e^{-\frac{H}{kT}} d^{\nu}\varphi}{\int e^{-\frac{H}{kT}} d^{\nu}\varphi}.$$

Dacă înmulţim atît numărătorul cît şi numitorul acestei fracţii cu constanta care figurează în membrul al doilea al relaţiei (35), putem scrie

$$kT = \frac{\int p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \mathfrak{D} d\mathcal{V}}{\int \mathfrak{D} d\mathcal{V}}.$$

Numitorul noii fracţii este, însă, egal cu unitatea în baza condiţiei de normare (36), aşa încît egalitatea devine

$$kT = \int p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \mathfrak{D} d\mathcal{V}.$$

Membrul al doilea nu este altceva decît valoarea medie a produsului $p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}$. În mod analog se arată că şi valoarea medie a produsului $q_i \frac{\partial H}{\partial q_i}$ este kT, astfel încît teorema este demonstrată.

Dacă presupunem că p_i reprezintă componenta carteziană a impulsului unei particule a sistemului, atunci această variabilă figurează în hamiltoniana H numai într-un termen de forma $\frac{1}{2m} p_i^2$, provenit din energia cinetică a sistemului. Atunci

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{1}{m} p_i, \quad p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{1}{m} p_i^2 = 2 \frac{1}{2m} \mathfrak{D}_i^2.$$

Teorema demonstrată afirmă atunci că

$$2 . \frac{\overline{p_i^2}}{2m} = kT$$

sau

$$\frac{\overline{p_i^2}}{2m} = \frac{1}{2} kT. \tag{47}$$

Prin urmare, contribuţia fiecărui grad de libertate la energia cinetică medie a sistemului este $\frac{1}{2} kT$. Deoarece toate gradele de libertate contribuie în mod egal, teorema poartă numele de *legea echipartiţiei energiei pe diferitele grade de libertate*. Energia cinetică totală a unei particule conţine trei termeni de forma $\frac{p_i^2}{2m}$. Valoarea medie a acestei energii este deci $\frac{3}{2} kT$, rezultat care coincide cu cel dat de formula (31′), dedusă în cazul gazelor per-

fecte. În acest caz, în adevăr, energia potențială fiind nulă, întreaga energie a unei particule se reduce la energia cinetică.

Dacă o anumită particulă execută oscilații cvasielastice în jurul unei anumite poziții de echilibru și dacă ne mărginim numai la studiul proiecției acestei mișcări pe o anumită axă de coordonate, energia potențială a sistemului conține un termen de forma $a \cdot q_i^2$, unde a este o constantă iar q_i elongația de la poziția de echilibru. Atunci

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = 2a\, q_i, \quad q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} = 2 \cdot a q_i^2$$

și, din legea echipartiției, rezultă

$$\overline{q_i \frac{\partial H}{\partial q_i}} = 2 \cdot \overline{a q_i^2} = kT$$

sau

$$\overline{a q_i^2} = \frac{1}{2} kT.$$

Prin urmare, contribuția termenului respectiv la energia potențială medie este $\frac{1}{2} kT$. Considerînd din nou mișcarea completă în spațiu, avem cîte un termen de această formă pentru proiecția mișcării pe fiecare axă, deci energia potențială medie a particulei este $\frac{3}{2} kT$.

Astfel de mișcări de oscilație armonică sînt executate de atomii unui corp solid. Dacă numărul de atomi conținuți în corp este N, atunci energia cinetică medie a întregului sistem este $\frac{3}{2} NkT$ iar energia potențială medie tot $\frac{3}{2} NkT$. Prin urmare, energia totală medie a corpului este

$$W = 3NkT. \tag{48}$$

Această energie medie coincide cu valoarea energiei sistemului, în sensul termodinamic al cuvîntului.

Dacă presupunem că N este egal cu numărul lui Avogadro, deci avem de a face cu un atom-gram de substanță, produsul Nk este egal cu constanta universală R a gazelor. Atunci (48) se reduce la

$$W = 3RT.$$

Scanned with OKEN Scanner

Prin derivarea acestei funcţii în raport cu temperatura, obţinem căldura specifică pe atom-gram, la volum constant, a substanţei considerate:

$$C_V = 3R \approx 6 \frac{\text{cal.}}{\text{grd. atom-gram}}. \qquad (49)$$

Această valoare coincide bine cu cea găsită experimental de către Dulong şi Petit.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL IV

STATISTICA CUANTICĂ

§ 1. Insuficiențele statisticei clasice

Toate considerațiile făcute în cap. II și III sînt bazate pe ipoteza că legile de mișcare ale particulelor atomice sînt identice cu legile mecanicii clasice, exprimate, spre exemplu, sub forma ecuațiilor canonice (1,II). Experiența confirmă într-o măsură destul de largă concluziile la care am ajuns; totuși, există cazuri importante în care rezultatele mecanicii statistice clasice sînt categoric infirmate de experiență. În special, la temperaturi foarte joase, comportarea reală a sistemelor diferă radical de cea dedusă teoretic în cadrul mecanicii statistice clasice. Spre exemplu, în capitolul precedent, am ajuns la expresiile (33) și (49), respectiv, pentru căldurile specifice ale gazelor monoatomice și ale corpului solid. Valorile date de aceste expresii concordă bine cu datele experimentale obținute la temperatură ordinară. Pe cînd însă valorile teoretice sînt independente de temperatură, experiența arată că aceste călduri specifice scad, atunci cînd coborîm temperatura și tind către zero, atunci cînd temperatura tinde către zero absolut.

De altfel, rezultatele mecanicii statistice clasice sînt în contradicție cu un principiu general al termodinamicii, denumit principiul al treilea sau *principiul lui Nernst*. Conform acestui principiu, entropia oricărui sistem trebuie să tindă către o valoare finită, atunci cînd temperatura sistemului tinde către zero absolut. O cercetare amănunțită, bazată pe relația lui Boltzmann (24, III), arată că cerința principiului al treilea nu este îndeplinită în cadrul statisticii clasice, deoarece entropia oricărui sistem, calculată pe baza acestei relații, tinde către $-\infty$.

Planck este cel dintîi care a analizat aceste dificultăți și a arătat că ele sînt datorite faptului că legile mecanicii clasice nu sînt riguros valabile la scară atomică. El a arătat, de asemenea, în ce sens trebuie modificate legile clasice pentru a deveni apli-

Scanned with OKEN Scanner

cabile sistemelor atomice, fondînd astfel așa numita *teorie a cuantelor*. Această teorie s-a dezvoltat ulterior, dînd naștere unui sistem coerent de legi mecanice valabile la scară atomică, numit *mecanica cuantică*. Nu este cazul aici să folosim întregul aparat al mecanicii cuantice, ci este suficient să recapitulăm acele rezultate de care avem nevoie pentru aplicațiile statistice.

§ 2. Bazele teoriei cuantelor

În concepția lui Planck, insuficiențele mecanicii clasice sînt o consecință a faptului că, în această mecanică, se lucrează cu elemente de volum în spațiul fazelor, care au o întindere arbitrar de mică. El postulează că o astfel de fragmentare la infinit a spațiului fazelor nu este posibilă la scară atomică, ci că există o anumită întindere minimă sub care fragmentarea nu mai are sens. Să considerăm întîi un sistem cu un singur grad de libertate, astfel încît să nu avem de a face decît cu o singură variabilă p și cu o singură variabilă q. Spațiul fazelor se reduce la un plan, iar întinderea unui domeniu elementar este de forma

$$\Delta\mathcal{V} = \Delta p \cdot \Delta q. \tag{1}$$

Recurgînd la ecuațiile canonice,

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p}, \quad \frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q},$$

constatăm că produsul $\Delta p\ \Delta q$ are dimensiunile

$$[\Delta p] \cdot [\Delta q] = [H] \cdot [\Delta t],$$

adică dimensiunile energiei $\times$ timp. În mecanică, mărimile de acest tip poartă numele de *acțiune*, deoarece, în formularea principiului minimei acțiuni, figurează o astfel de mărime. Planck postulează, deci, existența unei constante h, de dimensiunile unei acțiuni, și care reprezintă întinderea minimă posibilă a unui domeniu din planul fazelor:

$$\Delta\mathcal{V} = \Delta p\ \Delta q \geqslant h. \tag{2}$$

Mai tîrziu, o inegalitate de acest tip denumită *principiul de nedeterminare* al lui Heisenberg, a apărut ca o consecință fundamentală a mecanicii cuantice. Nu este, însă, cazul de a insista aici asupra acestei chestiuni.

Din postulatul (2) al lui Planck, rezultă că nu putem vorbi de două curbe de energie constantă din planul fazelor, corespunzînd unor valori oricît de apropiate W și $W + dW$ ale energiei, deoarece aceasta ar avea drept consecință delimitarea unui domeniu de întindere arbitrar de mică, cuprins între cele două

Scanned with OKEN Scanner

curbe. Prin urmare, energia sistemului nu poate varia continuu; sistemul nu poate lua decît un şir discontinuu de valori

$$W_0, W_1, W_2, \ldots, W_n, \ldots, \tag{3}$$

astfel încît întinderea domeniului cuprins între curbele de energie constantă corespunzătoare la două valori consecutive ale energiei să aibă tocmai valoarea minimă h. Spre exemplu, pentru un oscilator linear armonic, curbele de energie constantă sînt elipsele

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} q^2 = W,$$

unde m este masa particulei care oscilează, iar $\omega = 2\pi\nu$ este pulsaţia de oscilaţie, ν fiind frecvenţa. Aria domeniului cuprins în interiorul unei astfel de elipse este

$$\frac{2\pi W}{\omega} = \frac{W}{\nu}.$$

Aria regiunii cuprinse între două curbe corespunzînd unor valori consecutive ale energiei este

$$\frac{W_{n+1} - W_n}{\nu}.$$

Egalînd această valoare cu constanta lui Planck, obţinem

$$W_{n+1} - W_n = h\nu.$$

Prin urmare, pentru oscilatorul armonic, şirul (3) de valori permise ale energiei formează o progresie aritmetică cu raţia $h\nu$.

Experienţa a confirmat în mod strălucit ipotezele lui Planck şi, din confruntarea rezultatelor teoretice cu datele experimentale, s-a obţinut pentru constanta h a lui Planck valoarea

$$h = 6{,}67 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}. \tag{4}$$

Valoarea extrem de mică a acestei constante, în comparaţie cu valorile întîlnite la scara macroscopică, explică dece efectele cuantice nu devin apreciabile decît la scară atomică.

Trecînd acum la sistemele cu mai multe grade de libertate, putem scrie elementul de volum în spaţiul fazelor sub forma

$$\Delta\Omega = (\Delta p_1 \Delta q_1)\ (\Delta p_2 \Delta q_2) \ldots (\Delta p_n \Delta q_n).$$

Fiecare paranteză din membrul al doilea are dimensiunile unei acţiuni şi Planck postulează că ea nu poate lua o valoare mai mică decît h. Prin urmare, valoarea minimă pentru $\Delta\Omega$ este h^n:

$$\Delta\Omega \geqslant h^n. \tag{5}$$

Şi în acest caz, putem trage concluzia existenţei unui şir de forma (3) pentru valorile permise ale energiei, dar determinarea valorilor acestui şir este mai complicată decît în cazul sistemelor cu un grad de libertate.

Scanned with OKEN Scanner

§ 3. Distribuția canonică în teoria cuantelor

Deoarece, în teoria cuantelor, nu se mai poate vorbi de elemente de volum arbitrar de mici în spațiul fazelor, noțiunea de densitate de probabilitate nu mai are sens. Spațiul fazelor trebuie conceput acum ca fiind subdivizat în celule de întindere h^n; fiecărei celule îi corespunde o anumită valoare din șirul (3) pentru energie, dar se poate foarte bine ca unor celule diferite să le corespundă aceeași valoare a energiei. Dacă numerotăm celulele cu indici 0,1,2..., i.,..., problema care se pune este de a determina probabilitatea P_i ca sistemul să se găsească în celula cu indicele i, căreia îi corespunde energia W_i. Pentru a rezolva această problemă, vom presupune că sistemul se găsește în condițiile descrise la discuția distribuției canonice, adică este în echilibru termic cu un termostat de temperatura T.

În mecanica statistică clasică, punctul de plecare era relația (17,III). Folosind, de asemenea, relația lui Boltzmann (24, III), am ajuns la concluzia că

$$\mathfrak{W}_1 d\mathfrak{P}_1 = \text{const. } e^{\frac{1}{k}S_2(W-W_1)}\, d\mathfrak{P}_1, \tag{6}$$

unde membrul întîi reprezintă probabilitatea ca sistemul să se găsească în elementul de volum $d\mathfrak{P}_1$, iar în membrul al doilea, S_2, reprezintă entropia termostatului; W_1 și W, reprezintă respectiv, energia sistemului considerat și energia sistemului global, alcătuit din sistemul considerat și termostat.

Relația (6) poate fi ușor transpusă în teoria cuantelor. Membrul întîi trebuie înlocuit prin probabilitatea P_i ca sistemul să se afle în celula cu numărul i. În membrul al doilea, S_2 își va păstra semnificația de entropie a termostatului, W cea de energie totală, iar energia W_1 a sistemului care, clasic, poate varia continuu, trebuie înlocuită cu energia W_i din șirul (3) care corespunde celulei i; elementul de volum $d\mathfrak{P}_i$, care, clasic, poate deveni arbitrar de mic, trebuie înlocuit prin volumul minim h^n. Deoarece această valoare este constantă, ea poate fi înglobată în factorul de proporționalitate. Se obține, astfel, rezultatul dorit:

$$P_i = \text{const. } e^{\frac{1}{k}S_2(W-W_i)}. \tag{7}$$

Ca și în cazul clasic, energia W_i a sistemului reprezintă numai o fracțiune foarte mică din energia totală W, astfel încît, la exponent, putem folosi o dezvoltare în serie, mărginită la primii doi termeni:

$$S_2(W-W_i) \approx S_2(W) - \frac{\partial S_2(W)}{\partial W} W_i = S_2(W) - \frac{W_i}{T}. \tag{8}$$

Substituind această relație în (7) și înglobînd factorul $e^{\frac{1}{k}S_2(W)}$ în constantă, obținem distribuția canonică cuantică

$$P_i = \text{const. } e^{-\frac{W_i}{kT}}. \tag{9}$$

Constanta poate fi obținută din condiția de normare a probabilităților discontinue

$$\sum_i P_i = 1, \tag{10}$$

unde însumarea se face asupra tuturor celulelor din spațiul fazelor.

În mod analog, poate fi transpusă în cadrul teoriei cuantelor formula fundamentală (45, II) care permite calculul energiei libere a sistemului. Integrarea din membrul al doilea nu mai are sens și trebuie înlocuită printr-o însumare asupra tuturor celulelor din spațiul fazelor; elementul de volum $d^n\varphi$ trebuie înlocuit prin volumul minim h^n, așa încît rezultatul final are forma

$$e^{-\frac{F}{kT}} = h^n \sum_i e^{-\frac{W_i}{kT}}.$$

Deoarece exponentul membrului întîi are expresia

$$-\frac{F}{kT} = \frac{S}{k} - \frac{W}{kT},$$

unde W este energia sistemului în sensul termodinamicii, iar S entropia lui, prin adăugarea unei constante convenabile la entropie, putem face să dispară factorul constant h^n din membrul al doilea, astfel încît putem scrie, în definitiv,

$$e^{-\frac{F}{kT}} = \sum_i e^{-\frac{W_i}{kT}}. \tag{11}$$

Această formulă joacă același rol fundamental în statistica cuantică ca și formula (45, III) în statistica clasică.

§ 4. Statistica cuantică a sistemelor de particule identice

Deși formula (11) rezolvă în principiu problema fundamentală a mecanicii statistice cuantice pentru stările de echilibru, aplicarea ei în probleme concrete se lovește, în general, de dificultăți matematice considerabile. Nu trebuie uitat că, în această formulă, șirul valorilor W_i pentru energie reprezintă valorile permise ale energiei întregului sistem macroscopic studiat. Determinarea acestor nivele de energie cere, deci, rezolvarea unei pro-

bleme de mecanică cuantică pentru un sistem cu un număr enorm de grade de libertate. În cazul general, rezolvarea unei astfel de probleme prezintă dificultăţi de neînvins pentru metodele matematice actuale, chiar dacă se folosesc maşinile de calculat cele mai perfecţionate. Există totuşi cazuri simple, în care problema este accesibilă prin procedee relativ uşor de mînuit. Un astfel de caz este acela al sistemelor constituite dintr-un număr N arbitrar de mare de particule identice, a căror interacţiune este neglijabilă. Această problemă prezintă, pe de o parte, un interes practic deosebit, deoarece astfel de sisteme se întîlnesc des în aplicaţii. Dar ea mai prezintă şi interes principial: mecanica cuantică a adus în tratarea acestei probleme puncte de vedere noi şi a condus la concluzia că diferite tipuri de particule pot avea comportări statistice diferite.

Fie, deci, Σ un sistem compus din N particule identice. Deoarece presupunem că interacţiunea dintre ele este neglijabilă, putem studia mişcarea unei singure particule în condiţiile exterioare date. Această problemă este relativ uşor accesibilă metodelor mecanicii cuantice. Vom presupune, deci, că am rezolvat această problemă şi am determinat nivelele de energie permisă pentru mişcarea unei particule unice: fie ele

$$w_0, w_1, \ldots, w_i, \ldots \tag{12}$$

Ţinînd seama acum de faptul că particulele sînt identice, condiţiile exterioare vor fi şi ele aceleaşi pentru toate particulele sistemului. Prin urmare, oricare altă particulă a sistemului va admite aceleaşi tipuri de mişcare ca şi particula considerată iniţial şi, în special, va avea aceleaşi nivele de energie (12).

În mecanica clasică, se postulează că, deşi avem de a face cu particule identice, putem individualiza aceste particule, adică putem vorbi de mişcarea particulei nr. 1, nr. 2 etc. ale sistemului. Acest postulat este justificat prin aceea, că putem urmări în timp fiecare particulă în lungul traiectoriei sale. Prin urmare, dacă am numerotat particulele la un moment iniţial, după scurgerea unui timp arbitrar de lung, putem spune în ce stare se găseşte particula care, în momentul iniţial, avea numărul unu, doi etc. Această posibilitate nu există în mecanica cuantică. În adevăr, din relaţiile de nedeterminare (2), rezultă că noţiunea de traiectorie a unei particule nu mai are sens. Dacă două particule, numerotate la momentul iniţial, să zicem, cu 1 şi 2, se apropie suficient de mult în cursul mişcării lor ulterioare, iar apoi se îndepărtează din nou, nu mai putem spune care dintre ele este particula cu numărul unu şi care este cea cu numărul doi. Această constatare are consecinţe importante pentru comportarea statistică a sistemului compus din particule identice.

Scanned with OKEN Scanner

Să presupunem, pentru un moment, că postulatul mecanicii clasice ar fi valabil și în mecanica cuantică. Atunci am putea specifica o stare a sistemului total, specificînd starea în care se găsesc particula nr. 1, nr. 2... Să presupunem, spre exemplu, că particula nr. 1 se găsește în starea cuantică de energie w_{i_1}, particula nr. 2, în starea cuantică de energie w_{i_2} etc. Atunci energia W a sistemului total, egală cu suma energiilor tuturor particulelor sale constitutive, este

$$W = w_{i_1} + w_{i_2} + \ldots + w_{i_N}. \tag{13}$$

Probabilitatea ca sistemul total să se găsească în această stare este atunci dată de formula (9):

$$P = \text{const.}\, e^{-\frac{W}{kT}} = \text{const.} e^{-\frac{w_{i_1}}{kT}} \cdot e^{-\frac{w_{i_2}}{kT}} \ldots e^{-\frac{w_{i_N}}{kT}}. \tag{14}$$

Dacă acum ne fixăm atenția asupra unei singure particule, spre exemplu asupra particulei nr. 1, și ne întrebăm care este probabilitatea de a găsi această particulă în stare de energie w_{i_1}, indiferent de stările celorlalte particule, trebuie, conform legii de adunare a probabilităților, să facem suma tuturor probabilităților de forma (14), în care w_{i_1} este fix, iar energiile tuturor celorlalte particule iau toate valorile posibile. Prin urmare, toți termenii acestei sume vor conține factorul comun $e^{-\frac{w_{i_1}}{kT}}$. Suma produselor celorlalți factori ne dă numai o contribuție constantă, care poate fi înglobată în factorul de proporționalitate. Prin urmare, probabilitatea de a găsi o particulă în starea de energie w_{i_1} este dată de

$$P_{i_1} = \text{const.}\, e^{-\frac{w_{i_1}}{kT}}. \tag{15}$$

Această expresie poartă numele de *legea de distribuție Maxwell-Boltzmann*, deoarece reprezintă transpunerea cuantică a unei legi de același tip, stabilită de acești cercetători în cadrul mecanicii clasice.

Totuși, legea (15) nu ține seama de imposibilitatea de individualizare a particulelor identice, care rezultă din mecanica cuantică. Dacă ținem seama de această imposibilitate, atunci o anumită stare a sistemului total trebuie specificată numai prin numărul de particule care se găsesc pe un anumit nivel din șirul (12), nu și specificînd care anume particulă se găsește pe acest nivel.

Să notăm cu N_i numărul de particule care se găsesc pe nivelul de energie w_i. Șirul de numere întregi

$$N_0, N_1, N_2, \ldots, N_i, \ldots \tag{16}$$

Scanned with OKEN Scanner

care se numesc *numerele de ocupare* ale diferitelor stări, specifică complet o anumită stare a sistemului total. Este evident că aceste numere trebuie să satisfacă egalității

$$\sum_i N_i = N, \tag{17}$$

unde N este numărul total de particule din sistem. Energia W a sistemului total, în starea definită prin numerele de ocupare (16), are, evident, valoarea

$$W = \sum_i N_i w_i. \tag{18}$$

Acum este momentul să vorbim despre a doua particularitate pusă în evidență de mecanica cuantică în comportarea sistemelor de particule identice. La început, s-a crezut că, întotdeauna, numerele de ocupare (16) pot avea orice valori întregi și pozitive sau, eventual, zero. Mai tîrziu, studiul sistemelor compuse din electroni, în special studiul păturilor electronice ale atomilor grei, a condus la concluzia că, pentru electroni, aceste numere nu pot lua alte valori decît zero și unu; cu alte cuvinte, pe o anumită stare nu se poate găsi decît cel mult un singur electron. Această concluzie se numește *principiul de excluziune al lui Pauli*. S-a pus, astfel, în evidență existența a două categorii mari de particule: cele pentru care este valabil principiul lui Pauli și cele pentru care numărul de ocupare al fiecărei stări poate fi arbitrar de mare. Din prima categorie fac parte, pentru a nu menționa decît particulele denumite „elementare", electronii, protonii și neutronii. Din a doua fac parte fotonii și anumite tipuri de mezoni. Dar și sistemele mai complexe, în măsura în care pot fi tratate ca o singură particulă, se încadrează în una dintre aceste categorii. Comportarea statistică a sistemelor compuse din particule identice diferă după categoria căreia îi aparțin aceste particule. Statistica valabilă pentru particule supuse principiului lui Pauli se numește *statistica Fermi-Dirac*, iar cea valabilă pentru cealaltă categorie se numește *statistica Bose-Einstein*.

Calea cea mai naturală pentru studiul acestor statistici ar fi aceea de a folosi formula (11), în care pentru energiile posibile W ale sistemului total ar trebui să folosim expresia (18), dînd numerelor de ocupare N_i toate valorile compatibile cu condiția (17) și cu tipul de statistică la care aparțin particulele. Respectarea restricției (17) duce, însă, la anumite dificultăți de calcul. Ele pot fi ocolite în modul următor: condiția(17) fixează numărul total al particulelor sistemului și este, într-o largă măsură, analogă cu restricția impusă distribuției microcanonice de a fixa valoarea energiei. Dificultățile întîlnite în studiul distribuției microcanonice pot fi ocolite, folosind distribuția canonică: presupunem, deci, că sistemul nu mai este izolat, ci este în contact

Scanned with OKEN Scanner

cu un mare rezervor de energie. Din cauza schimbărilor continue de energie dintre sistem și termostat, energia sistemului nu mai este determinată, în schimb temperatura sa este determinată de temperatura termostatului. Nedeterminarea energiei nu este esențială, deoarece fluctuațiile acestei mărimi sînt neglijabil de mici.

Putem proceda în același mod pentru a ocoli dificultatea fixării numărului N: vom admite că sistemul este în contact nu numai cu un mare rezervor de energie, ci și cu un mare rezervor de particule, cu care el poate schimba incontinuu particule. Atunci nu mai este fixat numărul N de particule ale sistemului, ci numai numărul total, fie $\mathfrak{N}$, de particule ale sistemului plus rezervorul. În momentul atingerii echilibrului termodinamic, potențialele termodinamice ale particulelor din sistem și din rezervor trebuie să fie egale. Faptul că N nu e bine determinat nu are consecințe grave, deoarece fluctuațiile acestei mărimi sînt neglijabil de mici.

Pentru a studia proprietățile sistemului în noile condiții, vom face din nou apel la formula (7). Acum însă, vom ține seama de faptul că entropia S_2 a rezervorului nu variază numai prin schimburi de energie cu sistemul, ci și prin schimburi de particule. Notînd acum cu W și N, respectiv, energia și numărul de particule ale sistemului, iar cu $\mathfrak{W}$ și $\mathfrak{N}$, respectiv, energia și numărul de particule ale ansamblului compus din sistem și rezervor, atunci mărimile respective numai pentru rezervor sînt $\mathfrak{W} - W$ și $\mathfrak{N} - N$. Entropia rezervorului are atunci valoarea

$$S_2 (\mathfrak{N} - N, \mathfrak{W} - W). \tag{19}$$

Probabilitatea pentru ca sistemul să se găsească într-o stare cu numărul de particule N și energia W se obține, înlocuind în (7) entropia rezervorului prin noua expresie (19), în care se ține seama și de schimbul de particule. În analogie cu rezultatul (8), putem dezvolta pe (19) după puterile lui N și W și păstra numai termenii de ordinul întîi:

$$S_2 (\mathfrak{N} - N, \mathfrak{W} - W) = S_2 (\mathfrak{N}, \mathfrak{W}) - \frac{\partial S_2 (N, \mathfrak{W})}{\partial \mathfrak{N}} N - \frac{\partial S_2 (\mathfrak{N}, \mathfrak{W})}{\partial \mathfrak{W}} W.$$

Folosind aici relațiile termodinamice

$$\frac{\partial S_2}{\partial \mathfrak{W}} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial S_2}{\partial \mathfrak{N}} = -\frac{\zeta}{T}, \tag{20}$$

unde ζ este potențialul chimic raportat la o singură particulă, formula (17) ne dă

$$P = \text{const } e^{\frac{1}{k} S_2 (\mathfrak{N}, \mathfrak{W})} \cdot e^{-\frac{W - N\zeta}{kT}}. \tag{21}$$

Scanned with OKEN Scanner

Prima exponențială poate fi înglobată în factorul de proporționalitate, iar în cea de a doua putem înlocui pe W și N prin valorile lor date de (17) și (18).

Obținem atunci pentru probabilitatea căutată

$$P = \text{const.}\, e^{-\frac{\Sigma N_i w_i - \zeta \Sigma N_i}{kT}} =$$

$$= \text{const.} \left(e^{-\frac{w_0-\zeta}{kT}}\right)^{N_0} \left(e^{-\frac{w_1-\zeta}{kT}}\right)^{N_1} \ldots \left(e^{-\frac{w_i-\zeta}{kT}}\right)^{N_i} \ldots \qquad (22)$$

Deoarece numărul N de particule ale sistemului nu mai este fixat, numerele de ocupare N_i nu sînt supuse decît condițiilor rezultate din tipul de statistică la care aparțin particulele.

Reamintind că formula (22) ne dă probabilitatea pentru ca în starea w_0 să se găsească N_0 particule, în starea w_1, N_1 particule etc., putem acum ușor rezolva problema de a determina probabilitatea că în starea w_i să se găsească N_i particule, indiferent de modul cum sînt ocupate celelalte stări. Pentru aceasta, este suficient să însumăm expresiile de tipul (22) în care numărul N_i este fix, iar celelalte numere de ocupare iau toate valorile permise de tipul de statistică. În toți termenii sumei, apare factorul comun $\left(e^{-\frac{w_i-\zeta}{kT}}\right)^{N_i}$, iar suma produselor celorlalți factori ne dă o contribuție care poate fi înglobată în constanta de proporționalitate. Obținem, deci, pentru probabilitatea căutată, pe care o vom nota $P_i\,(N_i)$, expresia

$$P_i\,(N_i) = \text{const.} \left(e^{-\frac{w_i-\zeta}{kT}}\right)^{N_i}. \qquad (23)$$

Factorul de proporționalitate poate fi determinat prin condiția de normare

$$\sum_{N_i} P_i\,(N_i) = 1 \qquad (24)$$

§ 5. Statistica Fermi-Dirac

Pînă acum, am putut trata simultan cele două tipuri de statistică. Acum este necesar să le studiem separat. În statistica Fermi-Dirac, numerele de ocupare N_i nu pot lua decît valorile 0 și 1. Suma (24) se reduce, deci, la doi termeni, și putem scrie

$$\text{const.} \left[1 + e^{-\frac{w_i-\zeta}{kT}}\right] = 1,$$

deci

$$P_i\,(0) = \frac{1}{1 + e^{-\frac{w_i-\zeta}{kT}}}, \quad P_i(1) = \frac{e^{-\frac{w_i-\xi}{kT}}}{1 + e^{-\frac{w_i-\xi}{kT}}} \qquad (25)$$

Scanned with OKEN Scanner

reprezintă, respectiv, probabilitățile pentru ca în starea w_i să se găsească zero sau o particulă. Numărul mediu de particule este dat de formula

$$\overline{N_i} = 0 \cdot P_i(0) + 1 \cdot P_i(1) = P_i(1).$$

Înmulțind atît numărătorul cît și numitorul expresiei lui $P_i(1)$ cu $e^{\frac{w_i - \zeta}{kT}}$, obținem

$$\overline{N_i} = \frac{1}{e^{\frac{w_i - \zeta}{kT}} + 1}. \tag{26}$$

§ 6. Statistica Bose-Einstein

Dacă numărul N_i poate lua orice valoare întreagă, membrul întîi al relației (24) devine suma unei progresii geometrice cu rația $e^{-\frac{w_i - \zeta}{kT}}$:

$$\sum_{N_i=0}^{\infty} P_i(N_i) = \text{const.} \sum_{N_i=0}^{\infty} \left(e^{-\frac{w_i - \xi}{kT}}\right)^{N_i} = \frac{\text{const.}}{\left(1 - e^{-\frac{w_i - \zeta}{kT}}\right)} = 1, \tag{27}$$

de unde deducem valoarea constantei:

$$\text{const} = 1 - e^{-\frac{w_i - \zeta}{kT}}. \tag{28}$$

Valoarea medie a numărului de ocupare N_i este

$$\overline{N_i} = \sum_{N_i=0}^{\infty} N_i P_i(N_i) = \text{const.} \sum N_i \left(e^{-\frac{w_i - \xi}{kT}}\right)^{N_i} =$$

$$= \text{const.} \frac{e^{-\frac{w_i - \zeta}{kT}}}{\left(1 - e^{-\frac{w_i - \zeta}{kT}}\right)^2} = \frac{e^{-\frac{w_i - \zeta}{kT}}}{1 - e^{-\frac{w_i - \zeta}{kT}}} = \frac{1}{e^{\frac{w_i - \zeta}{kT}} - 1}. \tag{29}$$

§ 7. Discuția celor două tipuri de statistică

Formele (26) și (29) sînt fundamentale pentru cele două tipuri de statistică. Din punct de vedere formal, singura deosebire dintre ele constă în semnul unității la numitor. Această deosebire devine neglijabilă, dacă exponențiala de la numitor este foarte mare

Scanned with OKEN Scanner

față de unitate; în acest caz, unitatea poate fi neglijată și obținem, pentru ambele tipuri de statistică expresia

$$\bar{N}_i = e^{-\frac{w_i - \zeta}{kT}} = \text{const.}\, e^{-\frac{w_i}{kT}} \qquad (30)$$

pentru numărul mediu de particule în starea de energie w_i. Observăm numai dispariția diferențelor dintre cele două tipuri de statistică, ci și faptul că, în acest caz limită, ele coincid cu distribuția Maxwell-Boltzmann (15). Prin urmare, la limită, dispar trăsăturile specific cuantice, datorită identității particulelor.

Să analizăm mai de aproape în ce condiții este realizat acest caz limită. Se constată, în primul rînd, că, dacă temperatura T este suficient de înaltă, atunci exponențiala $e^{\frac{w_i - \zeta}{kT}}$ este sigur foarte mare. Așadar, la temperaturi înalte, statistica clasică este sigur valabilă. Pe de altă parte, dacă exponențiala este mare, atunci fracția

$$\frac{1}{e^{\frac{w_i - \zeta}{kT}} \pm 1}$$

este foarte mică și, deci, numărul mediu $\bar{N}_i$ de particule este și el foarte mic. Deci, cazul limită nu poate fi realizat decît atunci cînd concentrația particulelor este foarte mică. O analiză mai exactă ne arată că limita este cu atît mai ușor atinsă, cu cît masa particulelor este mai mare.

Un interes deosebit îl prezintă celălalt caz limită, în care exponențiala nu este mare față de unitate, ci este de ordinul unității. Atunci distribuțiile (26) și (29) conduc la rezultate radical deosebite de cele date de statistica clasică. Fenomenele care apar se numesc fenomene de *degenerescență cuantică*. Este clar că aceste fenomene apar atunci cînd sînt realizate condiții opuse celor analizate în aliniatul precedent, pentru cazul limită contrar; va fi, deci, necesar ca sistemul să fie condensat, să fie alcătuit din particule cu masă suficient de mică și temperatura să fie suficient de joasă. Cît de joasă, aceasta depinde de măsura în care sînt realizate celelalte condiții; există o anumită temperatură Θ, care este cu atît mai ridicată cu cît sistemul este mai condensat și masa particulelor sale este mai mică, sub care încep să se manifeste fenomenele de degenerescență.

În special, pentru gazul electronic din metale, care este supus statisticii Fermi-Dirac, temperatura Θ este foarte înaltă, din cauză că masa electronului este foarte mică, iar concentrația gazului foarte mare, cel puțin egală cu cea a atomilor metalului. Din această cauză, practic pînă la punctul de topire al metalului, gazul electronic este complet degenerat. Pe această constatare, se

bazează explicarea unui mare număr de proprietăți ale metalelor, care erau inexplicabile în cadrul statisticii clasice.

Un alt exemplu tipic de degenerescență cuantică este prezentat de heliu la temperaturi foarte joase sau, mai precis, de izotopul cu masa 4 al heliului. Atomii de heliu sînt supuși statisticii Bose-Einstein. Masa lor este relativ mică, dar mult mai mare decît masa electronului. Temperatura Θ este și ea foarte scăzută de ordinul cîtorva grade absolute. Sub această temperatură, în stare condensată, heliul prezintă o comportare cu totul neobișnuită, care este explicabilă numai că un fenomen de degenerescență cuantică.

§ 8. Exemplu. Gazul perfect în statistica Fermi

Ca și în statistica clasică, vom numi gaz perfect un sistem compus din N particule identice, închis într-un recipient de volum V și astfel încît fiecare particulă a sistemului nu suferă acțiunea altor forțe decît cele repulsive exercitate de peretele recipientului în momentul contactului dintre particulă și perete.

Pentru a putea aplica formulele generale deduse în § 5, este necesar să cunoaștem, în primul rînd, nivelele de energie individuale w_i ale fiecărui particule. Dacă volumul V al recipientului este de dimensiuni macroscopice, atunci distanța dintre două nivele consecutive este extrem de mică, astfel încît nivelele formează practic un spectru continuu. Este suficient atunci să determinăm numărul nivelelor care au energia cuprinsă într-un interval $(w, w + dw)$ dat din scara energiilor, unde mărimea dw a intervalului este suficient de mare pentru ca în interval să se găsească multe nivele, dar totuși suficient de mică pentru ca într-un astfel de interval funcția de distribuție (26) să păstreze o valoare practic constantă.

Pentru un gaz perfect, energia fiecărei particule se reduce la energia sa cinetică:

$$H = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m};$$

prin urmare, volumul regiunii din spațiul fazelor ocupat de punctele care corespund unei energii mai mici decît o valoare dată w se obține calculînd integrala

$$\int \dots \int dp_x\, dp_y\, dp_z\, dx\, dy\, dz, \tag{31}$$

unde integrarea asupra variabilelor de poziție x, y, z se face pe întregul volum V al recipientului, iar integrarea asupra im-

Scanned with OKEN Scanner

pulsurilor p_x, p_y, p_z este întinsă la toate valorile care satisfac inegalității

$$\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m} \leqslant w, \text{ sau } \quad p_x^2+p_y^2+p_z^2 \leqslant 2mw.$$

Integrarea în variabilele de poziție duce, deci, la un factor V în expresia (31), iar integrarea în impulsuri duce la un factor egal cu volumul sferei cu rază $\sqrt{2mw}$. Integrala (31) are, deci, valoarea

$$\frac{4\pi}{3} V \cdot (2m)^{3/2} \cdot w^{3/2}. \tag{32}$$

Știind că fiecărui nivel îi corespunde în spațiul fazelor o celulă de întindere h^3, rezultă că numărul total de nivele cu o energie cel mult egală cu w este

$$\frac{4\pi}{3} \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} w^{3/2}.$$

Prin diferențiere în raport cu w, obținem numărul de nivele care au energia cuprinsă în intervalul de la w la $w + dw$:

$$\frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \cdot w^{1/2}\, dw. \tag{33}$$

În statistica Fermi, numărul mediu de particule pe fiecare nivel este dat de formula (26). Înmulțind membrul al doilea al acestei egalități cu numărul (33) de nivele dintr-un interval dat, obținem numărul mediu de particule care au energia în intervalul dat:

$$dN = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \cdot \frac{w^{1/2}}{e^{\frac{w-\zeta}{kT}} + 1} dw. \tag{34}$$

Energia fiecăreia dintre aceste particule fiind w, energia întregului grup de particule este

$$dW = w \cdot dN = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \cdot \frac{w^{3/2}}{e^{\frac{w-\zeta}{kT}} + 1} dw. \tag{35}$$

Integrînd expresiile (34) și (35) pentru toate valorile posibile ale energiei w, adică de la 0 la ∞, obținem numărul (mediu) total N al particulelor din gaz și energia (medie) totală a gazului:

$$N = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{w^{1/2}\, dw}{e^{\frac{w-\zeta}{kT}} + 1}, \tag{36}$$

$$W = \frac{2\pi N}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{w^{3/2}\, dw}{e^{\frac{w-\zeta}{kT}} + 1}. \tag{37}$$

Aceste relații ne dau mărimile N și W în funcție de variabilele V, T, și ζ. Deoarece, însă, alegerea potențialului chimic ζ ca variabilă independentă nu este comodă pentru aplicații, ar trebui să eliminăm variabila ζ între relațiile (36) și (37), adică să rezolvăm ecuația (36) în raport cu ζ și să introducem valoarea obținută în relația (37). Calculul explicit nu poate fi făcut, deoarece integralele din membrii ai doilea ai relațiilor (36) și (37) nu pot fi exprimate prin funcții elementare. Pentru a ușura cercetarea ulterioară, este comod să facem în aceste integrale schimbarea de variabilă $w = kT \cdot \varepsilon$, unde ε este o nouă variabilă de integrare și să punem $\zeta = kT \cdot \varepsilon_0$, unde ε_0 este un nou parametru. Obținem atunci

$$N = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} (kT)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}\, d\varepsilon}{e^{\varepsilon - \varepsilon_0} + 1}. \tag{36'}$$

$$W = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} (kT)^{5/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}\, d\varepsilon}{e^{\varepsilon - \varepsilon_0} + 1}. \tag{37'}$$

Este ușor de văzut că ambele integrale care figurează în membrii ai doilea ai acestor relații sînt funcții crescătoare de parametrul ε_0 și anume, cînd ε_0 crește de la $-\infty$ la $+\infty$ aceste integrale cresc de la 0 la $+\infty$. Scriind relația (36') sub forma

$$\frac{h^3}{2\pi \cdot (2m)^{3/2}} \cdot \frac{N}{V} = (kT)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}\, d\varepsilon}{e^{\varepsilon - \varepsilon_0} + 1}$$

și presupunînd că densitatea $\frac{N}{V}$ a particulelor are o valoare dată, rezultă că, pentru temperaturi înalte, integrala trebuie să aibă valori mici, deci ε_0 trebuie să fie negativ și foarte mare în valoare absolută, iar pentru temperaturi joase ,integrala trebuie să aibă valori mari, deci ε_0 trebuie să fie pozitiv și foarte mare.

În primul caz, acel al temperaturilor înalte, deci al valorilor negative și foarte mari ale parametrului ε_0, putem, în primă aproximație, neglija unitatea față de exponențiala de la numitorul integrandului. Așa cum am arătat în paragraful precedent, în această aproximație, rezultatele statisticii cuantice coincid cu cele date de statistica clasică.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul temperaturilor foarte joase, adică al unor valori pozitive foarte mari ale parametrului ε_0, se poate arăta că expresiile (36′) și (37′) admit dezvoltările

$$N = \frac{4\pi V}{3h^3}(2m)^{3/2}(kT)^{3/2}\varepsilon_0^{3/2}\left[1+\frac{\pi^2}{8}\cdot\frac{1}{\varepsilon_0^2}+\ldots\right], \qquad (36'')$$

$$W = \frac{4\pi V}{5h^3}(2m)^{3/2}(kT)^{5/2}\cdot\varepsilon_0^{5/2}\cdot\left[1+\frac{5\pi^2}{8}\cdot\frac{1}{\varepsilon_0^2}+\ldots\right], \qquad (37'')$$

unde termenii neglijați conțin puteri superioare ale variabilei $\frac{1}{\varepsilon_0^2}$. Dacă neglijăm și termenii în $\frac{1}{\varepsilon_0^2}$, ecuația (36″) dă pentru ε_0 valoarea

$$\varepsilon_0 = \left(\frac{3h^3}{4\pi}\cdot\frac{N}{V}\right)^{2/3}\cdot\frac{1}{2mkT}. \qquad (38)$$

Pentru ca această valoare să fie mare față de unitate și, deci, aproximațiile făcute să fie valabile, trebuie ca

$$T \ll \frac{1}{2mk}\cdot\left(\frac{3h^3}{4\pi}\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \qquad (39)$$

Să notăm cu Θ membrul al doilea al acestei inegalități, care are evident, dimensiunile unei temperaturi:

$$\Theta = \frac{1}{2mk}\left(\frac{3h^3}{4\pi}\frac{N}{V}\right)^{2/3}; \qquad (40)$$

atunci inegalitatea (39) se scrie

$$T \ll \Theta. \qquad (39')$$

Temperatura Θ, dată de (40), este cu atît mai mare, deci aproximațiile făcute sînt valabile la temperaturi T cu atît mai înalte, cu cît densitatea N/V a particulelor e mai mare și cu cît masa lor m este mai mică. În special, pentru gazul electronic din metale, Θ este de ordinul a 10^4 °K, deci efectele cuantice se manifestă pînă aproape de punctul de topire al metalelor.

Dacă substituim valoarea (38) pentru ε_0 în expresia (37″) a energiei și neglijăm, de asemenea, termenii în $\frac{1}{\varepsilon_0^2}$ din dezvoltarea în serie, obținem

$$W = \frac{2\pi V}{5h^3 m}\left(\frac{3h^3}{4\pi}\frac{N}{V}\right)^{5/3} = W_0, \qquad (41)$$

adică o valoare independentă de temperatură. Această energie se numește *energia la zero absolut a gazului Fermi*. Faptul că ea nu

Scanned with OKEN Scanner

este nulă se datorește principiului lui Pauli, care stă la baza statisticii Fermi. În adevăr, la zero absolut, orice sistem tinde să ocupe starea de energie minimă. Principiul lui Pauli interzice, însă, ca pe o anumită stare cuantică să se găsească mai mult decît o singură particulă. Cele N particule se vor afla, deci, pe primele N stări cuantice cu energiile cele mai joase; aceste energii nu au, însă, toate valoarea zero, așa încît energia totală a sistemului este diferită de zero.

Dacă împingem aproximația cu un pas mai departe, ținînd seamă și de termenii în $\frac{1}{\varepsilon_0^2}$, obținem pentru energia sistemului valoarea

$$W = W_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \cdot \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 + \ldots\right], \tag{42}$$

unde W_0 și Θ sînt date, respectiv, de relațiile (41) și 40), iar termenii neglijați conțin puteri superioare ale raportului $\left(\frac{T}{\Theta}\right)^2$. Relația (42) arată că energia gazului Fermi la temperaturi joase depinde nu numai de temperatură, ca la gazul perfect clasic, ci și de volum, deoarece parametrul Θ este funcție de volum.

Derivînd în raport cu temperatura T ambii membrii ai egalității (42), obținem pentru căldura specifică a gazului Fermi o valoare proporțională cu T. Acest rezultat este conform cu cerințele principiului al treilea al termodinamicii, pe cînd rezultatul clasic (33,III), care dă o valoare independentă de temperatură, este în contrazicere cu acest principiu.

Observăm că, pentru a aplica formulele precedente la gazul electronic din metale, este necesar să ținem seama de spinul electronului. Existența spinului dublează numărul de stări cuantice cu o energie dată, deci, în formula (33), trebuie adăugat un factor 2 sau, ceea se este tot una, în toate formulele, volumul V trebuie înlocuit prin $2V$.

Scanned with OKEN Scanner

TABLA DE MATERII

Cap. I. **Scopul şi metodele mecanicii statistice** 3

§ 1. Introducere 3
§ 2. Noţiunea de colectiv statistic 5
§ 3. Noţiunile statistice fundamentale 6
§ 4. Distribuţii continue 11

Cap. II. **Legile de distribuţie ale sistemelor mecanice** 15

§ 1. Spaţiul fazelor. 15
§ 2. Legile de distribuţie şi evoluţia lor în timp 20
§ 3. Mărimile fizice ca variabile aleatorii. Semnificaţia valorilor medii 23

Cap. III. **Stările de echilibru termodinamic** 26

§ 1. Definiţia stărilor de echilibru 26
§ 2. Importanţa energiei. 27
§ 3. Distribuţia microcanonică 30
§ 4. Interpretarea statistică a mărimilor termodinamice 33
§ 5. Exemplu: gazul perfect monoatomic 38
§ 6. Distribuţia canonică 40
§ 7. Comparaţie între distribuţia microcanonică şi cea canonică 42
§ 8. Comportarea termodinamică, dedusă din distribuţia canonică 44
§ 9. Legea echipartiţiei energiei 46

Cap. IV. **Statistica cuantică** 50

§ 1. Insuficienţele statisticii clasice. 50
§ 2. Bazele teoriei cuantelor 51
§ 3. Distribuţia canonică în teoria cuantelor 53
§ 4. Statistica cuantică a sistemelor de particule identice 54
§ 5. Statistica Fermi-Dirac. 59
§ 6. Statistica Bose-Einstein. 60
§ 7. Discuţia celor două tipuri de statistică 60
§ 8. Exemplu: gazul perfect în statistica Fermi 62

Scanned with OKEN Scanner

T. 990

Control științific : Prof. Ausländer Iosif
membru corespondent al Academiei R.P.R.

Responsabil de carte : Gornștein Isac
Tehnoredactor : Alexandrescu Ionică
Corector responsabil : Băluș Luiza

Dat la cules 20.03.56. Bun de tipar 14.05.56. Hîrtie cărți școlare de 65 g/m². 61×86/16. Coli editoriale 4,12. Coli de tipar 4,25. Comanda R. T. 2822. A. 06255. Indicele de clasificare pentru bibliotecile mari și mici 53

Tiparul executat sub com. nr. 77 la Combinatul Poligrafic Casa Scînteii „I. V. STALIN", Piața Scînteii nr. 1, București — R.P.R.

Scanned with OKEN Scanner